



Aalto-yliopisto
Insinöörیتieteiden
korkeakoulu

Aki Lehtonen

Kriittinen näkökulma hiilidioksidin raaka-ainekäyttöön metanolin valmistuksessa

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi
diplomi-insinöörin tutkintoa varten.

Helsingissä 6.4.2019

Valvoja ja ohjaaja: Professori Annukka Santasalo-Aarnio

Tekijä Aki Lehtonen

Työn nimi Kriittinen näkökulma hiilidioksidin raaka-ainekäyttöön metanolin valmistuksessa

Maisteriohjelma Energy Technology

Koodi ENG21

Työn valvoja Professori Annukka Santasalo-Aarnio

Työn ohjaaja Professori Annukka Santasalo-Aarnio

Päivämäärä 06.04.2019

Sivumäärä 50

Kieli suomi

Tiivistelmä

Power-to-methanol on energian varastointiteknologia ja keino hillitä ilmastonmuutosta. Teknologiassa uusiutuvaa energiaa hyödynnetään veden elektrolyysissä, josta muodostuvaa vetyä käytetään metanolisynteessissä yhdessä talteenotetun hiilidioksidin kanssa. Prosessin tuottamaa yhdistettä, metanolia, voidaan käyttää liikenteen poltto-aineena tai polttoainesekoitteena, raaka-aineena kemianteollisuudessa tai lämmön-tuotannossa. Power-to-methanol-teknologian avulla saadaan siis varastoitua energiaa pitkäaikaisesti ja vähennettyä hiilidioksidipäästöjä tekemällä monesta sektorista hiilineutraali.

Työssä esitellään kolme eri elektrolyysiteknologiaa vedyn tuottamiseksi: alkali-, polymeerimembraani- ja kiinteäoksidielektrolyysi. Hiilidioksidin lähteinä tarkastellaan savukaasuja ja ilmakehää. Power-to-methanol-teknologian käyttöönoton alkuvaiheessa voidaan hyödyntää alkalielektrolyysiä ja savukaasujen hiilidioksidin talteenottoa niiden ollessa kehittyneimmät teknologiat. Kuitenkin tulevaisuudessa toinen kahdesta muusta elektrolyysiteknologiasta ja hiilidioksidin talteenottaminen ilmakehästä saattavat olla sopivampia vaihtoehtoja uusiutuvan energian tehokkaaksi hyödyntämiseksi ja tuotetun metanolin hiilineutraalisuuden saavuttamiseksi.

Tulevaisuudessa on erityisen tärkeää kehittää power-to-methanol-prosessia kokonaisuutena, eikä vain yksittäisinä vaiheina. Vaikka yksittäisten vaiheiden, kuten hiilidioksidin talteenoton ja veden elektrolyysin, kehittäminen on ollut hyödyksi, tutkimus pelkästään tästä näkökulmasta ei mahdollista prosessin täyttä optimointia ja hankaloittaa koko prosessin teknologisen ja taloudellisen kannattavuuden arviointia.

Kehittäessä prosessia kokonaisuutena tärkeintä on hyödyntää eri vaiheissa syntyvät sivutuotteet mahdollisimman pitkälle prosessin sisällä. Veden elektrolyysissä muodostuva happi voidaan käyttää happipoltossa eli hiilidioksidin talteenotossa, sillä siten vältetään hapen erotukseen ilmasta kuluva energia ja saadaan lähes puhdasta hiilidioksidia raaka-aineeksi. Vesivirrat pitää hyödyntää prosessissa mahdollisimman hyvin, sillä vedestä on pulaa monella alueella. Esimerkiksi metanolin tislauksessa muodostuva vesi voidaan puhdistaa ja käyttää veden elektrolyysissä. Tärkeää on myös prosessissa syntyvän jätelämmön hyödyntäminen energiankulutuksen minimoimiseksi. Jätelämpöä syntyy esimerkiksi kiinteäoksidielektrolyysissä ja sitä voidaan hyödyntää hiilidioksidin talteenotossa. Lisäksi erityisesti teknologian käyttöönoton alkuvaiheessa tulee hyödyntää prosessin ulkopuolelta saatavia sivuvirtoja eli teollisuudesta saatavaa hiilidioksidia ja vetyä.

Avainsanat power-to-methanol, synteettiset polttoaineet, hiilidioksidin talteenotto ja hyödyntäminen (CCU)



Author Aki Lehtonen

Title of thesis Critical review of using carbon dioxide as a feedstock in methanol production

Master programme Energy Technology

Code ENG21

Thesis supervisor Professor Annukka Santasalo-Aarnio

Thesis advisor Professor Annukka Santasalo-Aarnio

Date 06.04.2019

Number of pages 50

Language Finnish

Abstract

Power-to-methanol is an energy storage technology and a way to mitigate the climate change. The technology utilizes renewable energy in water electrolysis and the produced hydrogen is then used as a feedstock in methanol synthesis along with captured carbon dioxide. The product of this process, methanol, can be used as a fuel or fuel blend in transportation, as a feedstock in chemical industry or combusted for heat generation. In other words, the technology can work as a long-term energy storage and reduce carbon dioxide emissions by making many sectors carbon neutral.

In the thesis, three electrolysis technologies are presented for production of hydrogen: alkaline, polymer electrolyte membrane and solid oxide electrolysis. For carbon dioxide, two sources are considered: flue gases and atmosphere. At first, power-to-methanol process can utilize alkaline electrolysis and carbon dioxide from flue gases as they are the most developed technologies, but in the future one of the other two electrolysis technologies and carbon dioxide from atmosphere might be more suitable for efficient utilization of renewable energy and to achieve carbon neutrality of the produced methanol.

In the future, it is essential to develop the power-to-methanol process as a whole. Currently, the research only focuses on developing individual phases of the process, like carbon capture and water electrolysis. Conducting only this type of research does not allow full optimization of the process and makes it more difficult to estimate the real technological and economic feasibility of the process.

Most important aspect in developing the process as a whole is to utilize the by-products of the phases in other parts of the process as much as possible. This way energy and material consumption can be minimized, and thus the feasibility of the process maximized. Oxygen produced in water electrolysis should be used in oxyfuel carbon capture technology as it produces almost pure carbon dioxide and this way the large energy consumption of oxygen separation from air is avoided. Water flows should be recycled in the process as much as possible, as water is a scarce resource in many parts of the world. For example, the water produced in methanol distillation could be purified and used in water electrolysis. Heat energy should be utilized from for example solid oxide electrolysis. This waste heat could be used in carbon capture in sorbent regeneration. Also, especially in the beginning, hydrogen and carbon dioxide by-products from industry should be used to maximize the feasibility of the process.

Along with developing the technology, support from political sector is required as well as investments and subsidies to make the power-to-methanol technology more economical.

Keywords power-to-methanol, synthetic fuels, carbon capture and utilization (CCU)

Alkusanat

Tämä diplomityö tehtiin Aalto-yliopiston Konetekniikan laitoksella osana Energia-konversion tutkimusryhmää. Haluan kiittää professori Annukka Santasalo-Aarniota mahdollisuudesta työskennellä mielenkiintoisen aiheen parissa sekä diplomityöni valvomisesta ja ohjaamisesta hyvien neuvojen ja palautteen avulla. Lisäksi haluan kiittää perhettä ja ystäviäni, jotka ovat tukeneet minua niin opintojeni kuin itse diplomityön teon aikana.

Helsingissä 6.4.2019

Aki Lehtonen

Sisällysluettelo

1 Johdanto	1
2 Energiavarastoinnin teknologiat ja tilanne	3
2.1 Kemialliset varastot.....	8
2.1.1 Vedyntuotanto.....	9
3. Hiilidioksidi raaka-aineena.....	14
3.1 Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista	16
3.2 Hiilidioksidin kerääminen ilmasta	20
4. Metanoli.....	23
4.1 Metanolin valmistus fossiilisista.....	25
4.2 Power-to-methanol.....	27
5 Tulokset	29
6 Johtopäätökset	37
Lähteet.....	39

1 Johdanto

Ilmastonmuutoksen aiheuttamat uhat ovat olleet kasvavissa määrin esillä viimeisten parin vuosikymmenen ajan, ja selkeitä merkkejä heikentyvistä ympäristötilasta sekä ihmisten elinolosuhteista on jo havaittavissa [1, 2]. 1900-luvun puolivälistä lähtien ihmiskunnan toiminta on ollut erittäin suurella todennäköisyydellä merkittävin ilmastonmuutoksen aiheuttaja ja ennusteiden mukaan tilanne muuttuu yhä pahemmaksi, jos huomattavia muutoksia ei tehdä [3, 4]. Uhkakuvien välttämiseksi on herätty pohtimaan keinoja ilmastonmuutoksen aiheuttavien kasvihuonekaasujen vähentämiseksi.

Yksi huomattavimmista kasvihuonekaasujen päästäjistä on energiantuotantosektori, joka on teollistumisesta asti pohjautunut fossiilisiin polttoaineisiin [5, 6]. Fossiilisia polttoaineita polttaessa syntyy hiilidioksidia, jota pidetään merkittävimpana ihmiskunnan tuottamana kasvihuonekaasuna, sillä se säilyy ilmakehässä muita kasvihuonekaasuja selvästi pitempään. [7, 8]. Yhtenä ratkaisuna pyritään kasvattamaan uusiutuvan energian osuutta, sillä tuotantovaiheessa se ei aiheuta päästöjä. Uusiutuvasta energiasta on hyötyä myös fossiilisten energiavarojen hupenemista, öljynhintojen nousua sekä energiatarpeen kasvua vastaan [9].

Suurin etu fossiilisella energialla uusiutuvaan energian nähden on sen luotettavuus: sitä tuotetaan helposti varastoitavista polttoaineista, jolloin sen tuotantoaikoja ja -määriä voidaan säätää. Uusiutuvalla energialla tällaista mahdollisuutta ei mainittavissa määrin ole. [10] Siten merkittävästä osasta uusiutuvan energian tuotantoa ei ole varsinaista hyötyä, sillä nykyään tuotettu sähkö pitää kuluttaa välittömästi ja uusiutuvan energian tuotanto sekä sähkönkysyntä harvoin kohtaavat. [11, 12] Lisäksi uusiutuvan energian tuotannon vaihtelevuus aiheuttaa ongelmia sähköverkon tasapainossa [9].

Tilanne voidaan korjata lisäämällä sähköverkkoon energiavarastoja ikään kuin lisäkuormaksi, jolloin ne voivat ottaa vastaan ylimääräisen energian ja toimia voimalaitosten apuna sähkönkulutuksen kasvaessa [11]. Fossiilisen energian vähentämisestä koituvien ympäristöhyötyjen lisäksi energiavarastoilla voidaan tehdä sähköverkosta tehokkaampi, koska nykyisin muutaman tunnin sähkönkysyntähuippu hoidetaan valtavilla voimalaitoksilla, joissa tuotantotasoa ylläpidetään turhaan peruskulutusta korkeammalla myös huipun ulkopuolella [10]. Lisäksi pienemmät energiantuotantoyksiköt voitaisiin sijoittaa lähemmäksi käyttökohteita, jolloin siirtohäviöt pienenisivät. [12]

Monia energiavarastoteknologioita on esitetty ongelman ratkaisemiseksi ja niitä on jo tutkittu sekä vertailtu. [11, 13, 14, 15] Vertailuissa ei kuitenkaan ole otettu huomioon viime vuosina on kehitettyä uudenlaista power-to-x-teknologiaa, jossa sähkön avulla erotetaan vetyä vedestä elektrolyysin avulla ja hyödynnetään vety sellaisenaan tai käytetään sitä jonkin kaasun tai kemikaalin valmistusprosessissa. Tällä tavoin saataisiin varastoitua energiaa aiempaa pitemmäksi aikaa ja yhdistettyä uusiutuva energia paremmin muihin sektoreihin, kuten liikenteeseen.

Tämä työ keskittyy power-to-methanol-teknologiaan, joka on yksi power-to-x-teknologioista ja sen tuottama kemikaali on metanoli. Työssä esitellään prosessiin olennaisina kuuluvat vedyn tuottaminen (luku 2.1.1) sekä hiilidioksidin talteenotto (luku 3), josta esitellään kaksi tapausta eli savukaasujen hiilidioksidin (luku 3.1) ja ilmakehän hiilidioksidin talteenotto (luku 3.2). Itse power-to-methanol-prosessi esitellään luvussa 4.2

ja siitä saatava tuote eli metanoli luvussa 4. Myös perinteinen metanolin valmistusprosessi esitetään luvussa 4.1.

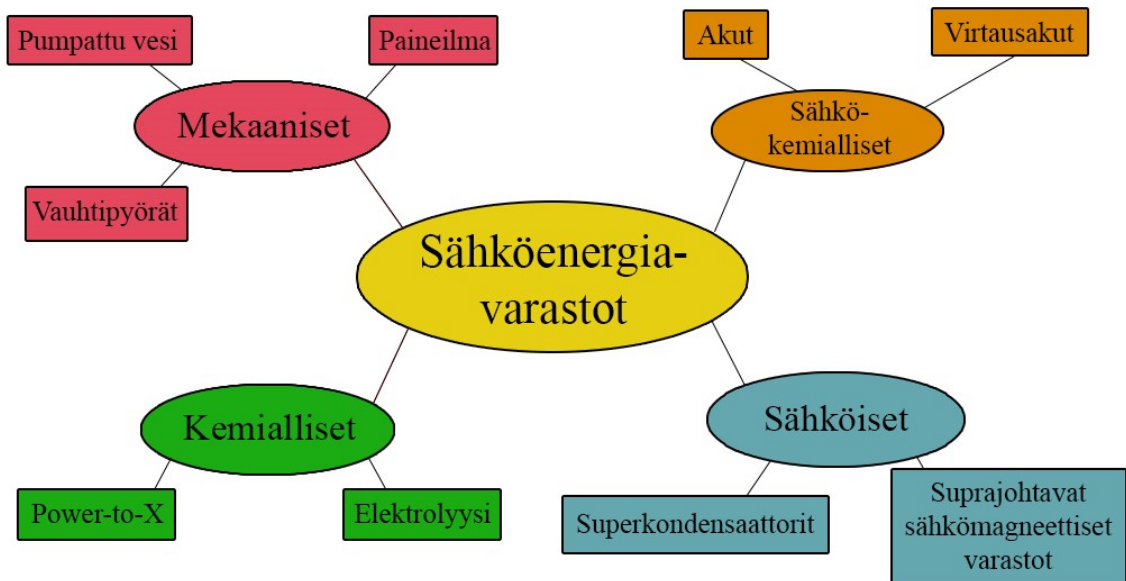
Työ pyrkii vastaamaan seuraaviin kysymyksiin:

- Mitä hiilidioksidin raaka-ainekäyttö metanolin valmistuksessa vaatii?
- Miten power-to-methanol-prosessi vertautuu nykyiseen metanolinvalmistukseen?
- Miksi power-to-methanol-teknologia kannattaa ottaa käyttöön?
- Mitkä asiat tekisivät power-to-methanol-teknologian kannattavammaksi?

Työ tehdään kirjallisuustutkimuksena, jonka lähteinä käytetään pääosin internetin tieteellisten julkaisuiden tietokantoja, kuten ScienceDirectiä ja ResearchGatea. Koska teknologia on uusi, pyritään tiedot hankkimaan mahdollisimman ajankohtaisista julkaisuista.

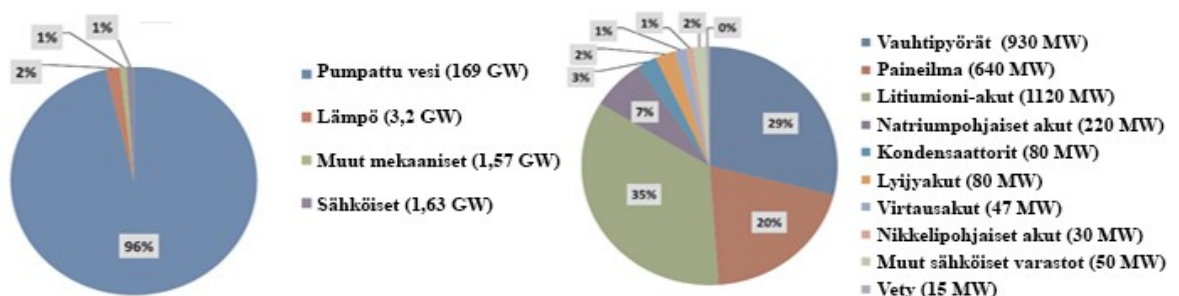
2 Energiavarastoinnin teknologiat ja tilanne

Sähköenergiavarastojen avulla voidaan hyödyntää jonkin ajankohdan sähkön ylituotanto aikana, jolloin lisäsähkölle on tarvetta. Sähköenergiavarastot muuntavat sähköenergian usein johonkin toiseen energiamuotoon, joka myöhemmin muunnetaan takaisin sähköenergiaksi. Sähköenergiavarastot voidaan jakaa mekaanisiin, sähkökemiallisiin, kemiallisiin ja sähköisiin varastoihin riippuen siitä, mihin energiamuotoon ne muuntavat sähköenergian. [9] Sähköenergiavarastojen kategoriat ja niihin kuuluvat varastoteknologiat ovat esitetty kuvassa 1.



Kuva 1 Sähköenergiavarastot jaoteltuna varastointimuotojen mukaan.

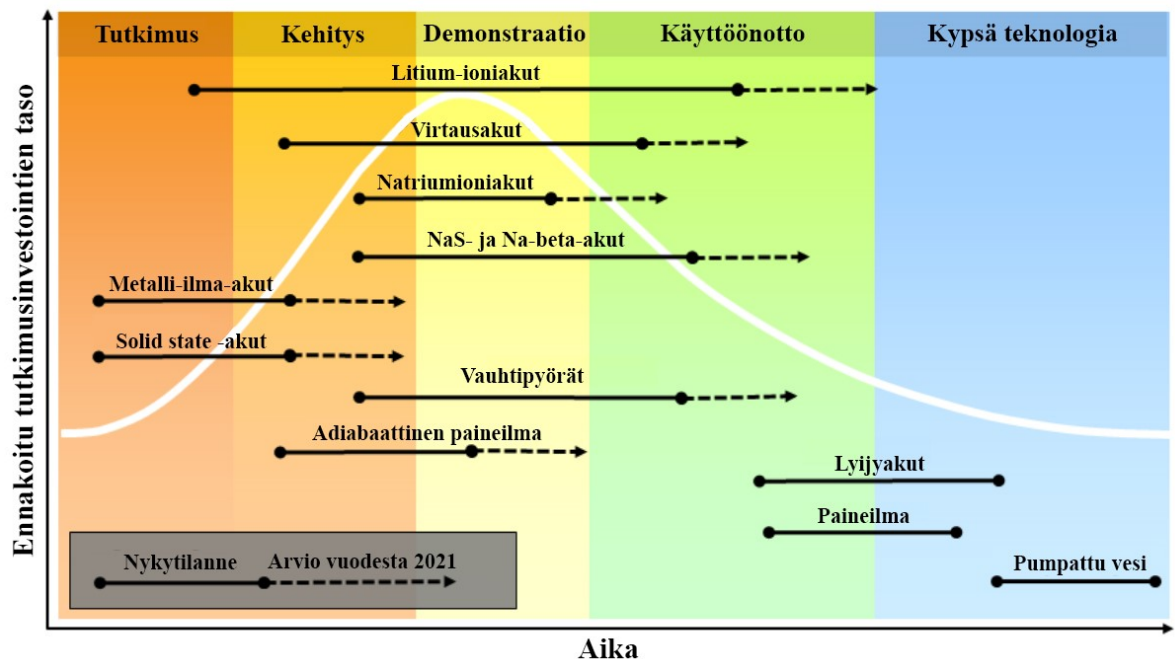
Alun perin energiavarastot alettiin kokea tarpeelliseksi 1970-luvulla öljyn ja maakaasun hintojen kallistuttua. Tällöin varastointikapasiteettia kasvatettiin rakentamalla pumpatun veden varastoja, jotka olivat teknologiana jo silloin suhteellisen kypsiä ja mahdollistivat suuren energiamäärän varastoinnin. [16] Pumpattu vesi onkin aina ollut hallitseva suuren mittakaavan varastointitapa ja tällä hetkellä valtaosa energiavarastoinnista hoidetaan niiden avulla. Energiavarastoinnin nykytilanne nähdään kuvasta 2.



Kuva 2 Energiavarastointi tällä hetkellä. [muokattu, 9]

Energiavarastojen tarpeeseen on havahduttu uudestaan vasta viime vuosina uusiutuvan energian tuotannon lisäämisen vuoksi. Koska mahdollisuudet uusien pumpatun veden varastojen rakentamiselle ovat rajoitetut, tarjolle on tullut paljon uusia energianvarastointiteknologioita. [16] Teknologiat ovat eri kypsyysvaiheissa, suurimman osan ollessa vielä

kehityksessä. Useiden varastointiteknologioiden vuoden 2017 kypsyysaste ja vuoden 2021 arvio nähdään kuvasta 3:



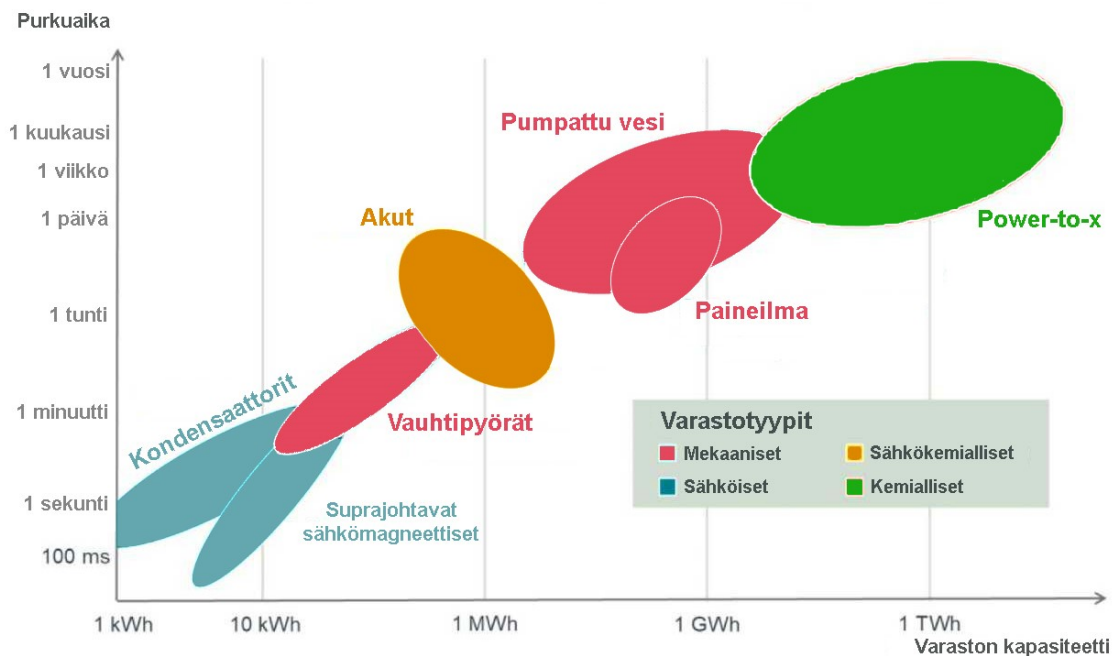
Kuva 3 Useiden varastoteknologioiden vuoden 2017 kypsyysaste ja arvio vuodesta 2021. [muokattu, 17]

Jokaisella teknologialla on omat etunsa ja osa niistä sopii vain tiettyyn käyttötarkoitukseen, kun taas osaa voi hyödyntää monissa tilanteissa [18, 19]. Varastojen käyttötarkoitukset määritellään varastojen ajallisen keston mukaan ja ne on tarkemmin selitetty taulukossa 1, johon on myös merkattu eri varastoteknologioiden pääasialliset käyttötarkoitukset. Taulukon 1 jälkeisessä kuvassa 4 on esitetty useat varastoteknologiat niiden ajallisen keston ja kapasiteetin mukaan. Vaikka taulukossa 1 on määritelty teknologioiden pääasialliset kategoriat, monet teknologioista kuuluvat useampaan eri kategoriaan, kuten kuvasta 4 nähdään. Kuitenkin voidaan todeta, että

- sähköiset varastot sopivat pääosin erittäin lyhyen ajan sähköön varastointiin (taulukon 1 luokitus (1)),
- sähkökemialliset varastot sopivat pitkän ajan sähköön varastointiin (4),
- mekaaniset varastot sopivat pääosin erittäin pitkäaikaiseen sähköön varastointiin (5) ja
- kemialliset varastot sopivat erittäin pitkäaikaiseen sähköön varastointiin (5).

Taulukko 1 Energiavarastojen käyttötarkoitukset. [13]

Sähköenergian varastoinnin kestoaja nimelliskuormalla	Pääasialliset käyttötarkoitukset	Teknologioiden pääasialliset kategoriat
(1) Erittäin lyhyt (0-10 s)	Sähkön laadun hallinta: jännitekuopat ja lyhyet hetkelliset katkokset	<ul style="list-style-type: none"> Kondensaattorit Suprajohtavat sähkömagneettiset
(2) Lyhyt (10-300 s)	Sähkön laadun hallinta: pidemmät jännitekuopat ja hetkelliset katkokset. Varavoimalähteiden käynnistymisen aikainen syöttö.	<ul style="list-style-type: none"> Vauhtipyörät
(3) Keskipitkä (5-60 min)	Sähkön jakelun laatu ja luotettavuus: kaikki edellä mainitut ja pidemmät sähkön jakelukatkokset.	
(4) Pitkä (1-4 tuntiin)	Sähkön jakelun laatu ja luotettavuus: kaikki edellä mainitut ja rajoitettua kuormituksen tasaus ja huipputehon hallintatoiminnot	<ul style="list-style-type: none"> Akut Virtausakut
(5) Erittäin pitkä (4 tuntia-useita päiviä)	Hajautettu energian varastointi ja sähköntuotto; kuormituksen tasaus ja huipputehon hallinta. Uusiutuvaan energiaan perustuvan jakeluverkon energiavarastot.	<ul style="list-style-type: none"> Power-to-x Elektrolyysi, Pumpattu vesi, Paineilma

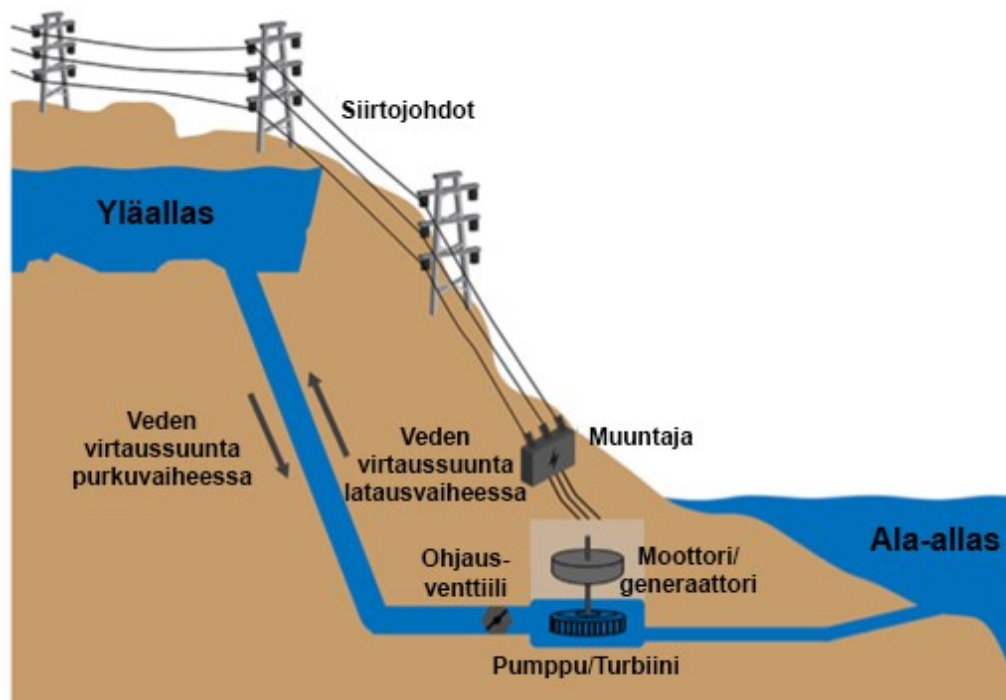


Kuva 4 Osa energiavarastoista jaoteltuna kapasiteetin ja keston mukaan. [muokattu, 20]

Kuten kuvasta 4 havaitaan, ei ole olemassa vain yhtä ihanteellista, jokaiseen tilanteeseen sopivaa varastotyyppiä [21]. Isoissa energiasysteemeissä onkin tarpeellista hyödyntää

montaa eri teknologiaa, jotta esimerkiksi sekä lyhyen että pitkän aikavälin energiatarjonta saadaan taattua [10]. Energiavarastoa valittaessa pitää ottaa huomioon monia eri ominaisuuksia, joista tärkeimpiin kuuluvat [11, 22]:

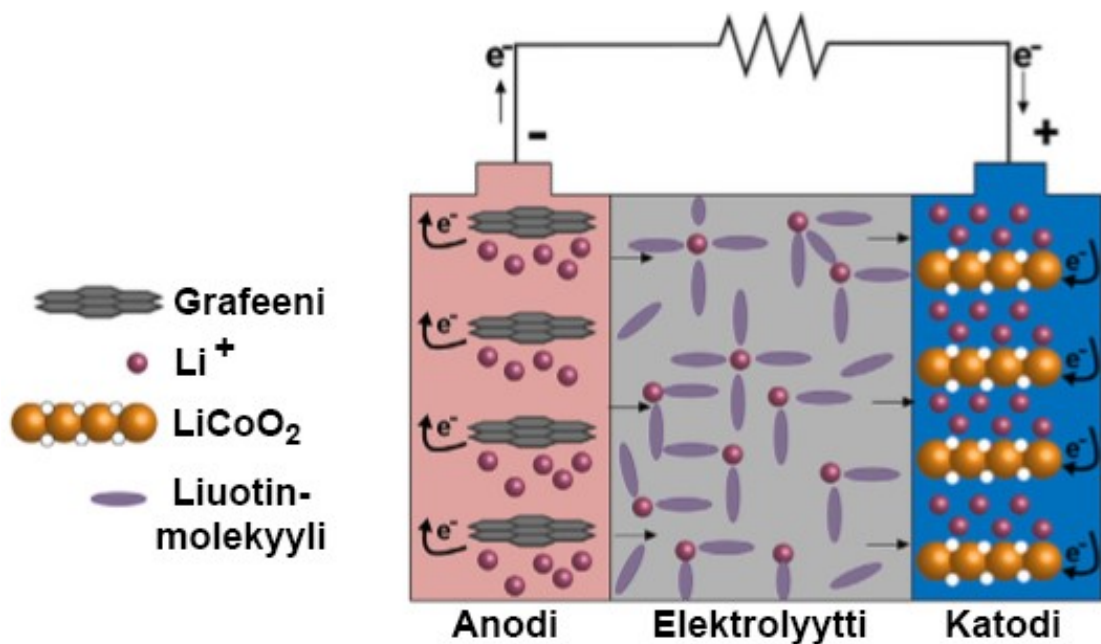
- varastoidun energian määrä (kWh, MWh)
 - teho (kW, MW)
 - vasteaika
 - kierroksen tehokkuus eli varaamisen ja purkamisen kokonaishyötysuhde
 - itsepurkautuminen
 - kustannukset
 - elinikä
 - koko ja paino (energiatiheys)
 - ympäristötekijät
- **Mekaaniset energiavarastot** muuntavat sähköenergian joko kineettiseksi energiaksi tai potentiaalienergiaksi. Kyseiseen kategoriaan kuuluvat pumpatun veden varastot, paineilmaparastot ja vauhtipyörät. Pumpatun veden varastoteknologia on esitetty kuvassa 5. Pumpatun veden varastot ja paineilmaparastot ovat teknologioina kypsiä ja molemmat sopivat pitkäaikaiseen ja erittäin pitkäaikaiseen energiavarastointiin (taulukon 1 luokitukset 4-5), joskaan paineilmaparastoja ei ole käytössä huomattavia määriä. [23] Molempien hyötynä ovat niiden iso teho, energiakapasiteetti sekä pitkäikäisyys [24]. Suurin ongelma ja määrää rajoittava tekijä on kyseisten varastojen riippuvuus sopivista maantieteellisistä sijainneista: vesi pitää pumpata korkealle alkupisteeseen nähden ja ilma pitää paineistaa suureen varastoon, yleensä luolastoon [25]. Tämän takia myös investointikustannukset ovat suuret ja rakentaminen kestää pitkään. [24]



Kuva 5 Pumpatun veden varasto. [muokattu, 9]

Vauhtipyörissä ylimääräinen energia muunnetaan kineettiseksi energiaksi kasvattamalla vauhtipyörän pyörimisnopeutta. Vauhtipyörillä voidaan varastoida energiaa vain lyhyen aikaa (taulukon 1 luokitukset 1-2), joten ne sopivat taajuussäätöön. [26] Vauhtipyöristä saatavissa oleva teho on suuri, mutta pienen energiatihedyyden takia kyse on vain hetkellisestä hyödystä. Tällä hetkellä vauhtipyörät ovat vielä kehityksessä ja tavoitteena on erityisesti häviöiden pienentäminen tehokkuuden parantamiseksi. [27]

- **Sähkökemiallisista energiavarastoista** yleisesti tunnetuimmat lienevät akut. [11] Akut ovat olleet käytössä pienen luokan energiavarastoina jo vuosikymmeniä, mutta suureen mittakaavaan ne eivät ole sopineet huonon energiatihedyytensä vuoksi [28]. Akuilla varastoidaan sähkö yleensä useiden tuntien ajan (taulukon 1 luokitus 4). Akut eroavat niiden sisältämien elektrodien materiaalien suhteen ja tällä hetkellä yleisimmät akut ovat litiumioni-, lyijy- ja natrium-rikkiakkuja. Näistä litiumioniakku on esitetty kuvassa 6. Akkuja pyritään kehittämään reagoivia aineita muuttamalla, minkä vuoksi niiden sopivuus suuren luokan energiavarastointiin saattaa parantua tulevaisuudessa. [16] Sähkökemiallisiin energiavarastoihin kuuluvat myös virtausakut, jotka ovat vasta kehityksessä. Toisin kuin tavallisissa akuissa, virtausakuissa elektrolyytit varastoidaan kahteen erilliseen säiliöön. Ladatessa virtausakkua, toinen elektrolyyteistä hapettuu anodilla ja toinen pelkistyy katodilla ja virtausakkua purkaessa tapahtuu päinvastainen reaktio. Akkujen tapaan myös virtausakuilla voidaan varastoida sähköä tuntien ajan (taulukon 1 luokitus 4). [9]



Kuva 6 Litiumioniakku. [muokattu, 9]

- **Sähköisiin energiavarastoihin** kuuluvat superkondensaattorit, jotka varastoivat sähköä luomalla sähkökentän kahden elektrodin väliin, ja suprajohtavat sähkömagneettiset varastot, jotka indusoivat virran käämiin ja varastoivat sähköä magneettiseksi kentäksi. Kumpikaan sähköisistä energiavarastoteknologioista ei ole kovin kypsiä ja ne sopivat erittäin lyhyen ajan sähkövarastointiin (taulukon 1 luokitus 1). [9, 27]

2.1 Kemialliset varastot

Uusiutuvan energian tuotannon kasvattamiseksi tarvitaan ison kokoluokan varastointia, johon tällä hetkellä soveltuvat vain pumpatun veden sekä paineistetun ilman varastot. Nämä varastotyytit ovat riippuvaisia sopivasta topografiasta, maantieteellisestä sijainnista ja taloudesta, joita monella valtiolla ei ole [29]. Lisäksi, jotta suuria määriä huonosti ennustettavaa uusiutuvan energian tuotantoa voidaan lisätä sähköverkon syrjäisiin osiin, tarvitaan tehokkaita energianvarastointi ja -siirtokeinoja. Siksi energianvarastoinnin kemiallisiin yhdisteisiin uskotaan olevan merkittävässä asemassa tulevaisuudessa ja nykyään onkin alettu kehittämään uudenlaisia power-to-x-teknologioita eli ylimääräisen energian varastointia synteettisiksi yhdisteiksi. [30]

Power-to-x-teknologiat eli PtX-teknologiat kuuluvat kemiallisiin varastoihin ja niissä ylimääräisen energian avulla valmistetaan synteettistä polttoainetta, joka voi olla kaasumaisessa tai nestemäisessä muodossa eli esimerkiksi metaania, metanolia tai dimetyylieetteriä. [31] Prosessissa ylimääräistä (uusiutuvaa) energiaa käytetään veden elektrolyysissä (luku 2.1), kerätään hiilidioksidia jostakin lähteestä (luku 3) ja hydrataan se hiilivedyiksi, joita sitten voidaan käyttää polttoaineina tai jatkojalostaa ne erilaisiksi kemiallisiksi yhdisteiksi. [32]

Power-to-x-teknologioiden uskotaan olevan keskeisessä asemassa uusiutuvan energian lisäämisessä, sillä ne mahdollistavat uusiutuvan sähkön hyödyntämisen liikenteessä, lämmityksessä ja kemianteollisuudessa. Monien hyödyntämiskohteiden vuoksi potentiaalinen varastointikapasiteetti on huomattavan suuri. [33] Tuotettavien polttoaineiden varastointiaika ei ole rajattu, joten niitä voidaan hyödyntää teoriassa joko minuutin tai vasta kuukausien päästä. [34] Lähtökohtaisesti power-to-x-teknologioita harkitaan kuitenkin erittäin pitkäaikaiseen energianvarastointiin (taulukon 1 luokitus 5). Muita power-to-x-teknologioiden hyötyjä ovat niiden mahdollisuus operoida vaihtelevalla virrantiheydellä, mikä on tärkeää uusiutuvan energian epäsäännöllisen tuotannon takia, sekä hiilidioksidin kierrätys takaisin synteettisiksi yhdisteiksi, kuten polttoaineiksi (tästä lisää luvussa 3) [33].

Erilaisia synteesejä power-to-x-teknologioille on tutkittu kirjallisuudessa ja osaa niistä on jo kokeiltu pilotti- ja demonstraatioprojekteissa. [35, 36] Teknologioiden synteesisprosessit saattavat olla yksi- tai monivaiheisia. Yksivaiheiset synteetit ovat prosesseina yksinkertaisempia ja potentiaalisempia epäsäännölliseen operointiin, mikä on parempi uusiutuvan energian vaihtelevaa tuotantoa hyödynnettäessä. Tällaisia prosesseja ovat:

- Sabatier-prosessi (metaanin tuottamiseksi)
- Metanolisynteesi
- Fischer-Tropsch-synteesi (dieselin ja kerosiinin tuottamiseksi)
- Dimetyylieetterisynteesi (DME) ja
- Haber-Bosch prosessi (ammoniakin tuottamiseksi) [37]

Kuitenkin pääasiallisesti kemiallisiksi varastoiksi on harkittu metaania, metanolia sekä niiden synteeseissä raaka-aineena käytettävää vetyä. Näistä kolmesta vedyllä on korkein lämpöarvo eli energiamäärä massayksikköä kohti, mutta sitä on hankala varastoida pitkiä aikoja ja sitä varten pitäisi rakentaa täysin uusi infrastruktuuri, mikä aiheuttaa suuria kustannuksia. Jos verrataan jäljelle jääviä metaania ja metanolia ottaen huomioon tekninen ja taloudellinen kannattavuus, mahdollisuus hyödyntää polttoainetta nykyisessä

infrastruktuurissa sekä yleinen hyväksyttävyys, metanoli näyttäisi olevan parempi vaihtoehto. [37, 38] Metanolin tuottaminen uusiutuvaa energiaa hyödyntäen ja sen muuntaminen kemikaaleiksi on paljon tehokkaampaa kuin metaanin. [39]

2.1.1 Vedyntuotanto

Power-to-x-prosesseissa tarvitaan vetyä, jota voidaan tuottaa usealla eri tavalla. Nykyisin suosituin vedyntuotantotapa on maakaasun höyryreformointi, mutta uusiutuvan energian hyödyntämiseksi ja hiilidioksidipäästöjen minimoimiseksi veden elektrolyysi on paras vaihtoehto suuren vetymäärän tuotantoon. [40, 41]

Veden elektrolyysi luetaan jo itsessään mukaan kemiallisiin varastoihin, sillä siitä syntyvää vetyä voidaan käyttää polttoaineena polttokennoissa. Kuten muutkin kemialliset varastot, myös veden elektrolyysi luokitellaan erittäin pitkäaikaiseksi energiavarastoksi (taulukon 1 luokitus 5). Teknologiana veden elektrolyysi on kypsä ja jo teollisuudessakin käytössä. Prosessissa sähköllä hajotetaan vesimolekyylejä vedyksi ja hapeksi reaktioyhtälön (1) mukaisesti. [32, 42, 43]



Polttoainekäytössä vedyllä on monia etuja verrattuna muihin polttoaineisiin:

- korkein kalorimetrinen lämpöarvo massayksikköä kohden
- reaktiotuotteena syntyy vain vettä, joka on ympäristölle harmitonta
- käytännössä ehtymättömät raaka-ainevarat, jos raaka-aineena käytetään vettä [44]

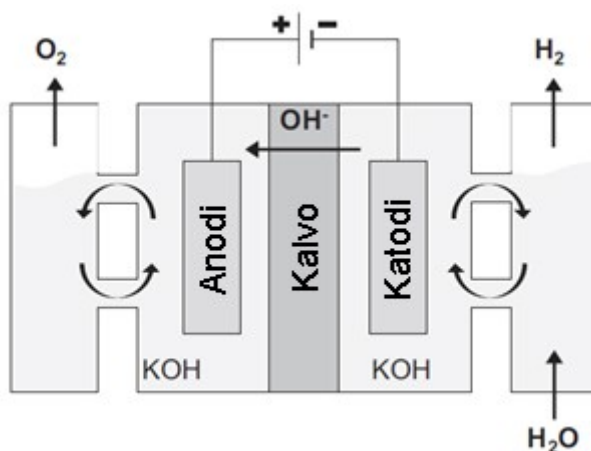
Hyödyistä huolimatta vetyä on käytetty polttoaineena lähinnä pienissä tutkimuslaitoksissa sekä teollisuudessa pienissä sovelluksissa, kuten generaattorin jäähdytyksessä. [43, 44] Energian varastoiminen vetyyn on ollut toistuvasti esillä, mutta siihen liittyviä ongelmia ei tästä huolimatta ole saatu ratkaistua. Vedyn yksi suurimmista heikkouksista on sen pieni energiatiheys tilavuusyksikköä kohden, minkä takia sen varastoiminen on hankalaa. Sittenkin onkin kiinnostuttu enemmän vedyn osallisuudesta metanolin ja metaanin valmistuksessa eli juurikin osana power-to-x-varastointia. [42]

Vety on keskeisessä asemassa power-to-x-teknologioissa, sillä teknologiat vaativat suuren määrän vetyä synteessiprosesseihin: metanolin valmistukseen tarvitaan 4 moolia vetyä jokaista hiilidioksidimoolia kohden ja metaanilla vastaava luku on 3. Tällä hetkellä suuren vetymäärän valmistamiseen sopii alkalielektrolyysi, mutta myös polymeerimembraani- ja kiinteäoksidi-elektrolyysin sopivuutta power-to-x-teknologioihin tutkitaan. Nämä kolme hallitsevaa elektrolyysiteknologiaa on nimetty niiden elektrolyytin mukaan, joka erottaa anodin ja katodin puolireaktiot toisistaan. Teknologioiden pääominaisuudet on koottu taulukkoon 2. [41]

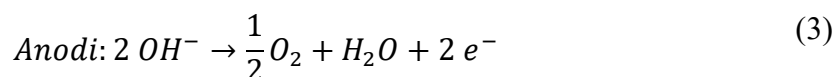
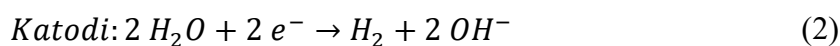
Taulukko 2 Elektrolyysien tärkeimmät ominaisuudet. [43]

	Alkali	Polymeeri-membraani	Kiinteäoksidi
Systeemin nimellinen tehokkuus	51-60%	46-60%	76-81%
Virrantiheyden joustavuus (% nimellisestä virrantiheydestä)	20-100	0-100	0-100
Kylmäkäynnistys	1-2 h	5-10 min	Tunteja
Lämminkäynnistys	1-5 min	< 10 s	15 min
Elinikä (tuhatta tuntia)	55-120	60-100	(8-20)
Kennon lämpötila (°C)	60-90	50-80	700-900
Paine (baari)	10-30	20-50	1-15
Enimmäisteho per kennosto (MW)	6	2	< 0,01
H ₂ -tuotto per kennosto (Nm ³ /h)	1400	400	< 10
Investointikustannukset (€/kW)	800-1500	1400-2100	(> 2000)

Alkalielektrolyysikennoissa elektrodit ovat upotettuna alkaliseen elektrolyyttiliuokseen, joka on usein 25-30% kaliumhydroksidin vesiliuos. Elektrodien välillä on huokoinen kalvo, jonka hydroksidi-ionit ja vesimolekyylit pystyvät läpäisemään. [45] Kuva 7 havainnollistaa alkalielektrolyysiprosessia. Vesiliuos kiertää joko itsestään lämpöerojen ja kaasukuplien avulla tai pumpun avustamana ja siten tuotettu happi- ja vetykaasu sekä lämpö saadaan poistettua kennosta. Anodilla ja katodilla tapahtuvat reaktiot ovat esillä yhtälöissä (2) ja (3).



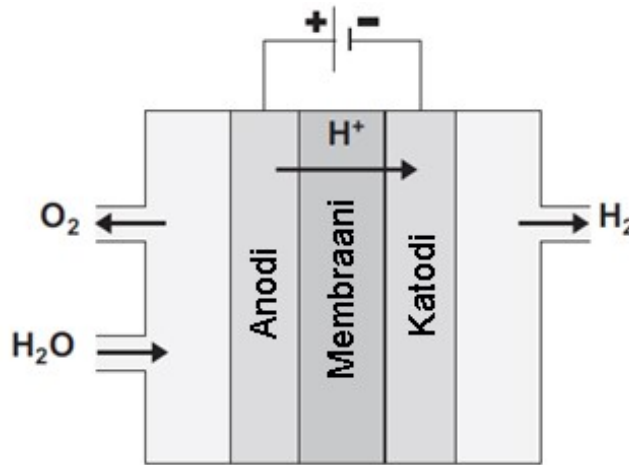
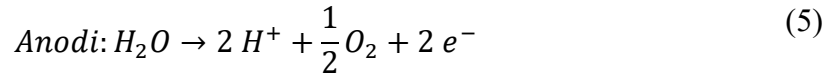
Kuva 7 Alkalielektrolyysin prosessi. [muokattu, 46]



Alkalielektrolyysi on selkeästi kypsän elektrolyysiteknologia, sillä sen ensimmäiset demonstraatiot tapahtuivat jo vuonna 1800. Tällä hetkellä teknologiaa hyödyntävät käytännössä kaikki suuren luokan elektrolyysilaitokset. Muihin teknologioihin verrattuna alkalielektrolyysin edut ovat kypsyys lisäksi alhaiset investointikustannukset, suuri kokoluokka ja pitkä elinikä. Alkalielektrolyysillä voidaankin valmistaa todella suuria määriä vetyä, sähkönsyötön ollessa jopa megawattien luokkaa. Alkalielektrolyysin heikkoutena on

kuitenkin sen huono vasteaika eli sitä ei voida laittaa nopeasti päälle tai pois päältä, jolloin sen käyttö uusiutuvan energian kanssa on haasteellista. [47]

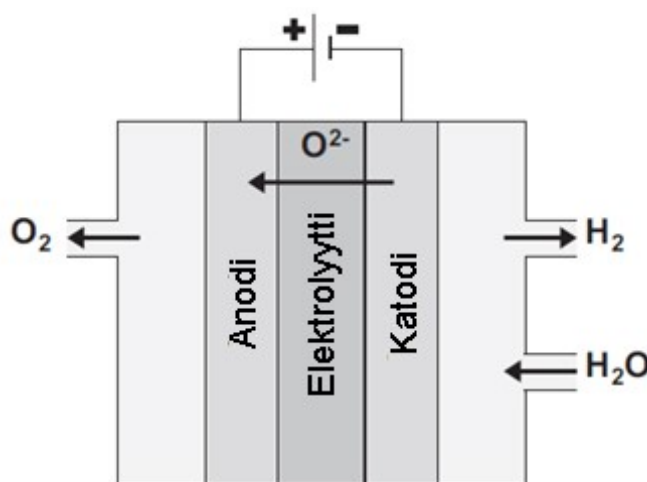
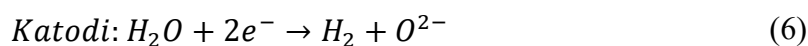
Polymeerimembraanielektrolyysissä käytetään nestemäisen elektrolyytin sijaan polymeerielektrolyyttikalvoa, joka päästää läpi positiiviset ionit eli protonit. Prosessi on esitetty kuvassa 8. Protonit muodostuvat veden hajotessa ja elektronien avulla muodostavat vetyä. Anodin ja katodin reaktiot nähdään yhtälöistä (4) ja (5). [48]



Kuva 8 Polymeerimembraanielektrolyysin prosessi. [muokattu, 46]

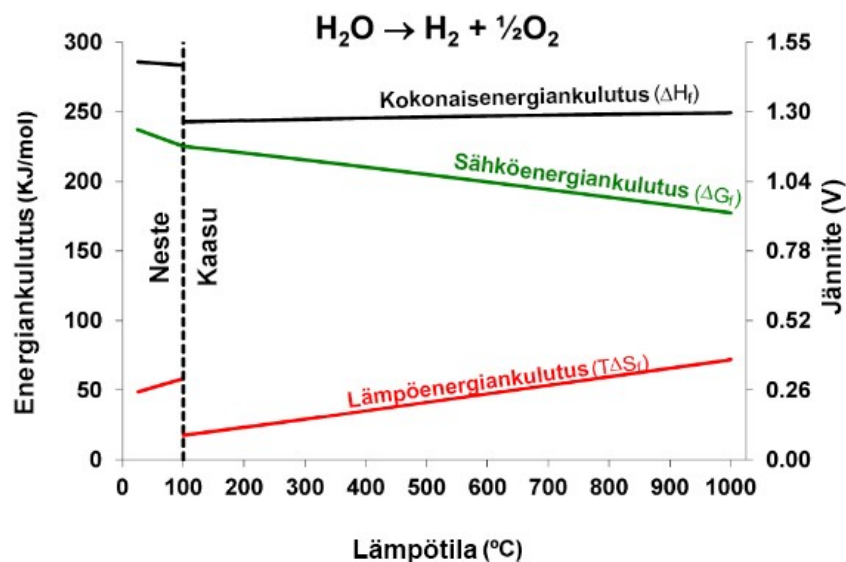
Vaikka polymeerimembraanielektrolyysi on alkalielektrolyysiä selvästi nuorempi teknologia, myös polymeerimembraanielektrolyysit ovat jo kaupallisesti saatavilla. Tällä hetkellä niitä käytetään lähinnä pienen mittakaavan vedyntuotantoon. Alkali-elektrolyysereihin verrattuna polymeerimembraanielektrolyysereillä on korkeammat investointikustannukset, lyhyempi elinikä sekä pienemmät vedyn tuottomäärät. Polymeerimembraanielektrolyysin etuihin kuuluu kuitenkin tuotetun vedyn puhtaus, korkea virtatiheys ja jännitetehtävyys sekä erityisesti uusiutuvan energian käytön kannalta suotuisat lyhyt vasteaika ja kyky operoida suhteellisen isolla virrantiheysvälillä. [47] Pienempi vasteaika johtuu siitä, että protonit liikkuvat välittömästi käynnistämisen jälkeen toisin kuin neste sen inertian takia. [45] Koska polymeerimembraanielektrolyysillä on pienempi vasteaika ja kyky toimia suuremmalla virrantiheysvälillä, se saattaa olla alkalielektrolyysiä sopivampi power-to-x-teknologioihin. [47]

Kiinteäoksidgelektrolyysi on elektrolyysiteknologioista uusin ja sen kennojen elektrolyytinä toimii ionijohteinen keraami, joka on huokoisten anodin ja katodin välissä. Kiinteäoksidgelektrolyysiprosessi nähdään kuvasta 9. [46, 49] Kiinteäoksidgelektrolyysikennot ovat poikkeuksellisia siinä mielessä, että tavallisen veden elektrolyysin lisäksi niillä voidaan valmistaa synteetikaasua suoraan vesihöyrystä ja hiilidioksidista tai käyttää polttokennoina eli kääntää veden elektrolyysiprosessi toisin päin [46]. Kiinteäoksidgelektrolyysin katodilla ja anodilla tapahtuu reaktiot



Kuva 9 Kiinteäoksidi-elektrolyysin prosessi. [muokattu, 46]

Kiinteäoksidi-elektrolyysi hyödyntää veden elektrolyysin termodynamiikkaa, joka on esitetty kuvassa 10. Veden elektrolyysiin vaaditaan vähemmän energiaa ja erityisesti vähemmän sähköenergiaa, jos raaka-aineena käytetään nestemäisen veden sijasta vesihöyryä. Toisaalta tämän takia kiinteäoksidi-elektrolyysin lämpöenergian tarve on suurempi kuin alkali- ja polymeerimembraanielektrolyysillä. Pienemmän energiakulutuksen ansiosta elektrolyysin energiatehokkuus on muita elektrolyysiteknologioita huomattavasti korkeampi ja tuotettu vety halvempaa. [49, 50, 51]



Kuva 10 Veden elektrolyysin termodynamiikka. [muokattu, 52]

Kiinteäoksidi-elektrolyysillä on potentiaalia olla tulevaisuuden suuren luokan vedyntuottaja, mutta tällä hetkellä se on vasta kehitysvaiheessa, joskin onnistuneita laboratoriotason kokeiluja on jo suoritettu. [45, 46] Uusiutuvan energian käytön suhteen

kiinteäoksidi elektrolyysillä on sama heikkous kuin alkalielektrolyysillä eli sen vasteaika on pitkä. [43] Ongelmana on myös keraamin huomattava heikentyminen korkean lämpötilan vuoksi ja tämänhetkinen tutkimus keskittyykin materiaalien parantamiseen sekä käyttölämpötilojen alentamiseen. [46]

3. Hiilidioksidi raaka-aineena

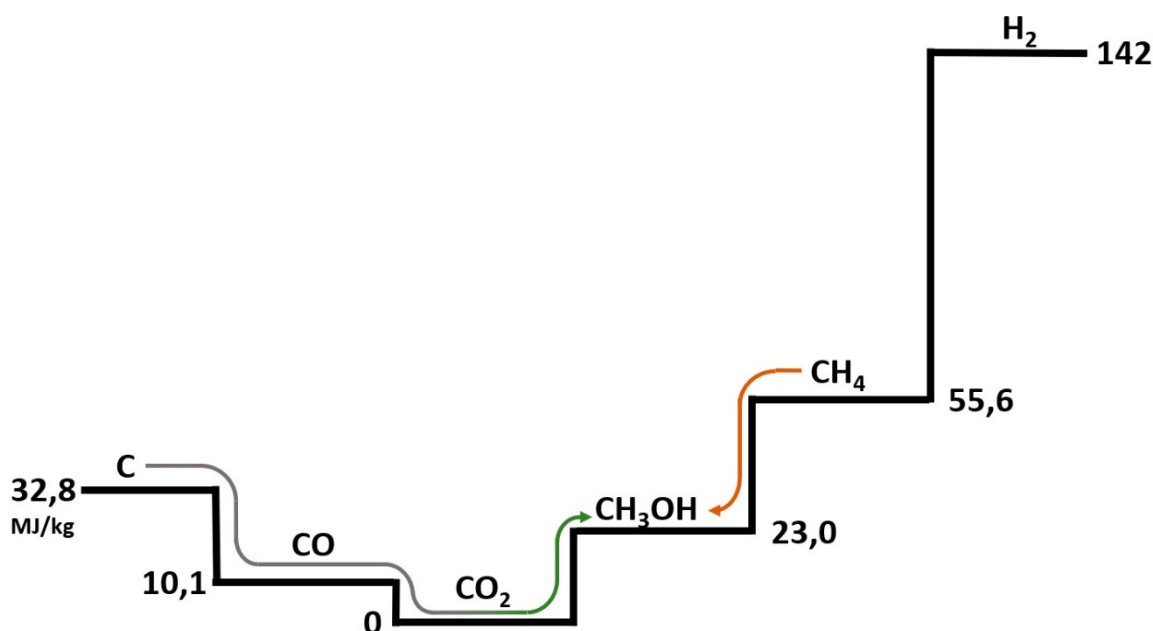
Maailman väestöluku lähestyy päivä päivältä 9 miljardia, minkä seurauksena tarvitaan yhä enemmän muun muassa energiaa, polttoaineita ja ruokaa. Kasvava tuotanto aiheuttaa vielä nykyistään enemmän hiilidioksidipäästöjä, mikä on haitallista ilmastomuutoksen hillinnän kannalta. [39] Yhtenä hiilidioksidipäästöjen välttämiskeinona on tutkittu hiilidioksidin talteenottoa, joka on tähän mennessä yhdistetty hiilidioksidin varastointiin. Kyseisessä prosessissa hiilidioksidi erotetaan savukaasuista, tiivistetään se superkriittiseen paineeseen ja varastoidaan sopiviin maanalaisiin onkaloihin tai mereen. Teknisestä kehityksestä ja erinäisistä taloudellisista tuista huolimatta pelkkä varastointi ei ole saavuttanut haluttuja tuloksia. Täten turvallisuuteen, tehokkuuteen ja erityisesti korkeaan hintaan liittyvät ongelmat ovat heikentäneet hiilidioksidin varastoinnin yleistymistä. [53, 54]

Varastoinnin sijaan huomio onkin siirtynyt talteenotetun hiilidioksidin hyödyntämiseen raaka-aineena, jolloin vältetään varastointiin liittyvät ongelmat ja kustannukset sekä saadaan valmistettua erilaisia yhdisteitä. [7, 53] Tällaisessa prosessissa hiilidioksidia käsitellään uusiutuvana luonnonvarana ja siitä saadaan valmistettua esimerkiksi metanolia, metaania, karbonaatteja, propeenaa, dimetyylieetteriä ja eteeniä. [53, 55] Kyseisistä aineista esimerkiksi metanolia voidaan hyödyntää polttoaineena ja raaka-aineena kemianteollisuudessa, jolloin sillä voidaan korvata perinteisten, uusiutumattomien raaka-aineiden käyttöä. [54, 55]

Hiilidioksidia hyödynnetään jo nykyään muun muassa ruokateollisuudessa ja lääketieteellisissä käyttötarkoituksissa, mutta tällä hetkellä hiilidioksidin uudelleenkäyttö on vain murto-osa kokonaisuudesta. Yli puolet hyödynnetyistä hiilidioksidista käytetään ureasynteesissä ja tuotettu urea käytetään typpilannoitteiden ja muovien valmistuksessa. Muita hiilidioksidin käyttökohteita ovat esimerkiksi salisyyliliapon valmistus lääketieteellisiin tarkoituksiin ja polykarbonaattien valmistus muoveja varten. Nykyään käytettävä hiilidioksidi syntyy tietyissä teollisissa prosesseissa sivutuotteena, eikä se siis ole savukaasuista talteen otettua hiilidioksidia. [41, 54, 56]

Hiilidioksidi on myrkytön, syövyttämätön ja syttymätön kaasu ja se voidaan helposti varastoida nestemäiseen muotoon matalassa paineessa. Hiilidioksidi on siis turvallinen raaka-aine ja sitä hyödyntävä prosessi voidaan yhdistää nykyisiin synteetikaasun valmistuslaitoksiin ilman mittavia muutoksia. Lähteenä voidaan ensisijaisesti käyttää fossiilisia polttoaineita hyödyntävien voimalaitosten ja tehtaiden savukaasuja (luku 3.1), joista osassa käytetäänkin jo hiilidioksidin talteenottoteknologioita. Myöhemmin, kun hiilidioksidin talteenotto ilmasta (luku 3.2) on kehittynyt tarpeeksi tehokkaaksi, myös ilmakehän hiilidioksidia voidaan hyödyntää raaka-aineena. [56]

Kuvassa 11 on esitetty useiden aineiden kalorimetriset lämpöarvot. Tähän asti energiantuotanto on toteutettu polttamalla fossiilisia polttoaineita eli esimerkiksi hiiltä C ja maakaasua, joka on pääosin metaania CH_4 . Lisäksi metanoli CH_3OH on valmistettu metaanista tai hiilestä. Kuvasta 11 nähdään, että kaikissa edellä mainituissa prosesseissa raaka-aineilla on korkeampi kalorimetrisen lämpöarvo kuin tuotteella. Siten prosessit ovat termodynaamisesta näkökulmasta kannattavia.



Kuva 11 Useiden aineiden kalorimetriset lämpöarvot. [38, 57]

Sen sijaan kun hiilidioksidia käytetään raaka-aineena, on sen lämpöarvo alempi kuin tuotetun yhdisteen. Hiilidioksidi ei sisällä energiaa, sillä se on täydellisen palamisen reaktiotuote. Tämän takia se on termodynaamisessa tasapainossa ja sen käyttäminen raaka-aineena vaatii huomattavasti enemmän energiaa kuin fossiilisten polttoaineiden käyttö. Hiilidioksidin hiili-happisidokset ovat hyvin vahvoja, joten niiden rikkomiseksi vaaditaan suuri määrä energiaa eli 228 kJ/molCO₂. Energian lisäksi tarvitaan optimoidut reaktio-olosuhteet ja katalyytti, jolla on korkea tasapaino ja aktiivisuus. [32, 58]

Koska fossiilisten polttoaineiden käyttö on termodynamiikan kannalta suotuisaa, on niitä tähän mennessä käytetty energiantuotantoon ja esimerkiksi metanolin valmistukseen. Termodynaamisesti epäsuotuisan hiilidioksidin käyttäminen raaka-aineena on saanut huomiota vasta viime vuosina, sillä ilmastovaikutukset priorisoidaan nykyisin aiempaa huomattavasti korkeammalle. Kuvaan 11 on merkattu vertailun vuoksi myös vety, joka sisältäisi selkeästi muita kuvaan merkattuna aineita enemmän energiaa massayksikköä kohden, mutta muun muassa pienen tilavuudellisen energiatihedyyden takia sen käyttö on epäkäytännöllistä (luku 2.1.1).

Kuvassa 12 on esitetty hiilidioksidin raaka-ainekäytön kuusi päävaihetta eli hiilidioksidin lähteen karakterisointi, hiilidioksidin talteenotto ja erottaminen savukaasusta, puhdistus, tiivistys, kuljetus ja hyödyntäminen raaka-aineena. [59]



Kuva 12 Hiilidioksidin raaka-ainekäytön eri vaiheet. [muokattu, 59]

Hiilidioksidilähteen karakterisoinnissa määritellään hiilidioksidin lähteen sijainti, hiilidioksidin virtausnopeus, hiilidioksidin puhtaus ja ulosvirtauksen tyyppi. Tällä hetkellä hiilidioksidin puhtaudelle ei ole kansallisia tai kansainvälisiä standardeja, joskin eräät

tutkimukset ovat määritelleet puhtauden neljään kategoriaan: korkea >90%, suhteellisen korkea 50-90%, kohtalainen 20-50% ja alhainen <20%. [60, 61]

Toinen vaihe eli hiilidioksidin erotus ja talteenotto on ketjun tutkituin osa, sillä aikaisemmin hiilidioksidin talteenottoa kehitettiin hiilidioksidin varastointia varten. Hiilidioksidi erotetaan savukaasuista sopivalla teknologialla, joka valitaan lähteen mukaan. Kolme eniten esillä olevaa teknologiaa ovat poltonjälkeinen hiilidioksidin talteenotto, polttoa edeltävä hiilidioksidin talteenotto sekä happipoltto, jotka esitellään kappaleessa 3.1. [59]

Puhdistusvaiheessa talteenotetusta hiilidioksidia poistetaan epäpuhtauksia. Epäpuhtaudet halutaan poistaa, sillä hiilidioksidille on tietyt puhtauskriteerit eri käyttötarkoituksia varten ja lisäksi epäpuhtaudet vaikuttavat negatiivisesti kuljetukseen ja kuljetusvälineistöön. Epäpuhtaudet aiheuttavat syöpymistä ja muuttavat seoksen fysikaalisia ominaisuuksia, kuten faasikäyttäytymistä, tiheyttä ja viskositeettia, jolloin kuljetus vaikeutuu. Lisäksi epäpuhtauksien takia tarvittava paine hiilidioksidin kuljettamiseen kasvaa. [59]

Hiilidioksidin kuljetus talteenottosijainnista hyödyntämislaitokselle voidaan toteuttaa putkistoilla, säiliöautoilla, rautateitse tai laivoilla. Jokaisella kuljetustyyppillä on omat etunsa ja haittansa. Putkistojen käyttö on suosituin tapa, sillä niiden avulla voidaan siirtää suuria määriä hiilidioksidia tehokkaasti. Pieniä määriä kuljettaessa niiden taloudellinen kannattavuus on huono ja tällaisissa tapauksissa onkin sopivampaa käyttää säiliöautoja ja -junia, sillä niiden pääomakustannukset ovat pienet. Kuljetuksessa hiilidioksidi on nestemäisessä olomuodossa ja putkiston tapauksessa vaihtoehtona on myös ylikriittinen tila. Sopiva paine ja lämpötila riippuvat kuljetusvälineestä. [59]

3.1 Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista

Ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi hiilidioksidipäästöjä pitäisi saada vähennettyä nopeasti, mutta tämä on osoittautunut hankalaksi. Eniten hiilidioksidipäästöjä aiheuttava sektori eli energiantuotanto pohjautuu maailmanlaajuisesti 85% fossiilisiin polttoaineisiin ja on yleisesti tiedossa, että fossiiliset polttoaineet tulevat myös jatkamaan tärkeimpänä energianlähteenä vielä vuosikymmeniä [53, 62]. Toinen suuri hiilidioksidin tuottaja on prosessiteollisuus, jonka kaikilla aloilla hiilidioksidipäästöjä ei voida vähentää uusiutuvan energian ja energiatehokkuuden kasvattamisen avulla. [59] Koska hiilidioksidipäästöjen tuotantomäärien vähentäminen on haasteellista, on hiilidioksidin talteenotto savukaasuista saanut suurta huomiota tutkijoiden keskuudessa.

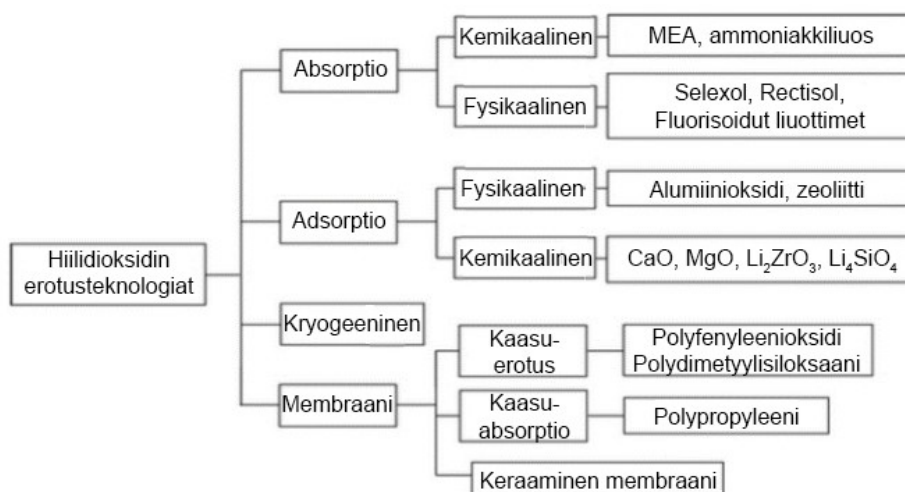
Savukaasujen hiilidioksidipitoisuus vaihtelee huomattavasti lähteen mukaan ja usean lähteen savukaasujen pitoisuudet on esitetty taulukossa 3. Fossiilisia polttoaineita hyödyntävillä voimalaitoksilla savukaasujen hiilidioksidikonsentraatio on yleensä 5-14%, mutta terästehtailla se voi olla jopa 40%. [63] Mitä pienempi hiilidioksidipitoisuus savukaasulla on, sitä enemmän energiaa hiilidioksidin talteenotto vaatii. [53] Hiilidioksidin talteenoton kaikki vaiheet eli hiilidioksidin erottaminen savukaasuista, sen tiivistäminen ja kuljetus vaativat energiaa, jolloin voimalaitoksen tai teollisuuslaitoksen hyötysuhde alenee. [64] Voimalaitoksen tapauksessa hiilidioksidin talteenottoprosessiin tarvittava sähkö otetaan yleensä suoraan laitoksen tuottamasta sähköstä, jolloin kuluttajille tuotettu sähkömäärä luonnollisesti vähenee. [65]

Taulukko 3 Hiilidioksidipitoisuudet eri lähteiden savukaasuissa. [63, 66-73]

Hiilidioksidin lähde	Hiilidioksidin konsentraatio savukaasuissa
Voimalaitokset	5-14%
Rauta- ja terästeollisuus	20-40%
Lasiteollisuus	35-45%
Sementtilaitokset	14-33%
Kalkin poltto	20-28%

Vaikka voimalaitosten hiilidioksidipitoisuus savukaasuissa on pienempi kuin eri prosessiteollisuuden aloilla, tuottavat ne määrällisesti enemmän hiilidioksidia. Kokonaisuudessaan voimalaitokset tuottavat noin 45% maailmanlaajuisista hiilidioksidipäästöistä, joten niitä voidaan käyttää hiilidioksidin päälähteinä power-to-x-teknologioissa. [53]

Hiilidioksidin erottaminen savukaasuista voidaan tehdä monella eri tavalla, mutta tässä työssä esitellään kolme eniten esillä olevaa erotustekniikkaa eli absorptio, adsorptio ja membraanierotus. Tekniikoihin kuuluvat teknologiat on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13 Hiilidioksidin erotusteknologiat. [muokattu, 74]

Absorptiossa hiilidioksidi liuotetaan nesteeseen, joka sen jälkeen lämmitetään hiilidioksidin vapauttamiseksi ja liuotin käytetään uudelleen. [32] Absorptio voidaan jakaa käytetyn liuottimen perusteella kemialliseen ja fysikaaliseen absorptioon. Kemiallinen absorptio toimii hiilidioksidin erotukseen savukaasuista vain, kun hiilidioksidin osapaine on alle 8 baaria. Siten fysikaalista absorptiota käytetään hiilidioksidin osapaineen ollessa yli 8 baaria. Tästä syystä kemiallista absorptiota hyödynnetään polton jälkeisessä talteenotossa ja fysikaalista absorptiota polttoa edeltävässä talteenotossa. [53, 75]

Kemiallisessa absorptiossa käytetään amiineja (esimerkiksi MEA ja MDEA), amiinisekoituksia, ionisia nesteitä, vesiliuoksia tai ammoniakkia. Kemiallisten absorbenttien etuina ovat niiden korkea reaktiivisuus, alhainen hinta ja hyvä absorptiokapasiteetti. Kemiallisen absorption avulla saadaan erotettua isoja määriä puhdasta hiilidioksidia, vaikka hiilidioksidipitoisuus savukaasussa olisi pieni. [32, 76]

Fysikaalinen absorptio perustuu fysikaalisiin mekanismeihin eli siinä hyödynnetään hiilidioksidin korkeaa liukoisuutta absorbenttiin. [77] Fysikaalista absorptiota voidaan käyttää hiilidioksidin talteenottoon pienemmällä energiamäärällä kuin kemiallista absorptiota, mutta syntyvä hiilidioksidikaasu sisältää enemmän epäpuhtauksia. [76] Fysikaalisessa absorptiossa käytettyjä liuottimia ovat esimerkiksi rectisol, selexol ja purisol. [32]

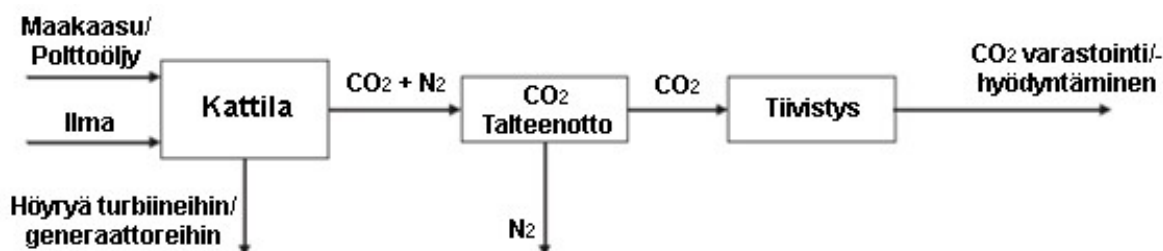
Absorptioteknologiat ovat kypsiä ja jo yleisesti käytössä. Niiden talteenottotehokkuus on korkea, mutta liuoksen regeneroinnin korkean energiakulutuksen takia laitokselle koituvat lisäenergian tarve ja talteenoton kustannus ovat suuria. [53] Pienemmän energiatarpeen saavuttamiseksi on kehitetty adsorptio- ja membraanierotusteknologioita. Kyseisiä teknologioita pidetään pienemmän energiakulutuksen vuoksi lupaavina, vaikka ne ovat vielä epäkypsiä ja niillä on omat ongelmansa. [76]

Adsorptiossa hiilidioksidi erotetaan savukaasuista selektiivisesti kiinteän aineen pinnalle, jonka jälkeen se vapautetaan ja sorbentti regeneroidaan laskemalla painetta tai nostamalla lämpötilaa. [32] Adsorptiomateriaaleja on tutkittu sekä ennen polttoa että polton jälkeen tapahtuvalle hiilidioksidin talteenotolle. [53] Adsorptio on kustannustehokas, sillä sen energiankulutus on pieni ja se on käyttökelpoinen suhteellisen laajalla lämpötila- ja painevälillä. Tästä huolimatta sopivia, selektiivisyydeltään ja kapasiteetiltaan korkeita materiaaleja pitää kuitenkin vielä kehittää. Vaikka korkeaselektiivisiä materiaaleja on jo keksitty, ne adsorboivat myös savukaasujen vettä, mikä ei ole toivottua. [78]

Membraanierotuksessa savukaasu läpäisee kalvon, joka on selektiivinen hiilidioksidille. Membraanierotus on paras vaihtoehto silloin kun hiilidioksidin puhtauden ei tarvitse olla korkea, sillä kyseinen erotustapa on taloudellisesti kannattavampi ja energiatehokkaampi kuin muut erotustavat. [32, 53] Muita hyötyjä ovat kemikaalien ja liuottimien puuttuminen, kompaktius, modulaarisuus ja hyödyntämismahdollisuus myös syrjäisillä alueilla, kuten avomerellä. [32]

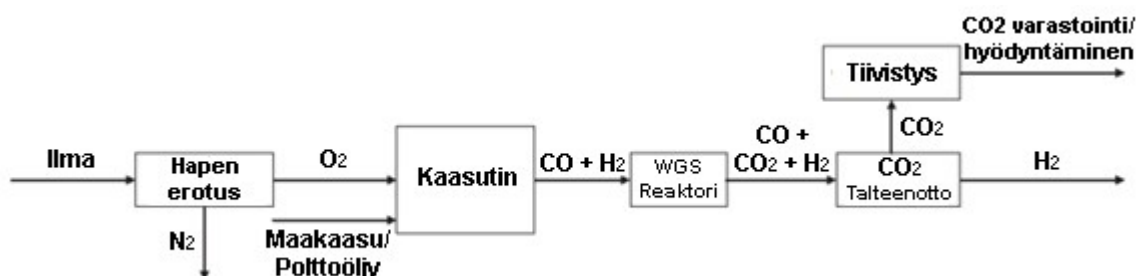
Hiilidioksidin talteenottoteknologiat keräävät hiilidioksidin joko polton jälkeen suoraan savukaasuista tai hyödyntämällä uudenlaisia, alhaisen hiili-intensiteetin polttoprosesseja eli polttoa edeltävää talteenottoa tai happipolttoprosessia. [53] Sopiva teknologia valitaan teollisuusprosessin tai voimalaitossovelluksen mukaan. [79]

Polton jälkeen tapahtuvassa talteenotossa hiilidioksidi erotetaan savukaasuista. Prosessi on esitetty kuvassa 14. Polton jälkeinen talteenotto on kolmesta mainitusta vaihtoehdosta ainoa kypsä teknologia ja se ei vaadi muutoksia olemassa olevaan polttolaitteistoon. [80] Nykyiset suuren mittakaavan poltonjälkeinen hiilidioksidin talteenottoprosessit pohjautuvat absorptioteknologioihin, jotka hyödyntävät nestemäisiä amiineja. Nestemäiset amiinit ovat alttiita savukaasujen epäpuhtauksille, jolloin savukaasut pitää esikäsitellä ennen hiilidioksidin talteenottoa. [81] Tyypillisesti savukaasuista puhdistetaan typen ja rikin oksidit ennen hiilidioksidin talteenottoa. [79] Kypsyydestään huolimatta polton jälkeisen hiilidioksidin talteenoton teknologiat ovat kalliita ja kuluttavat paljon lämpöä. [62]



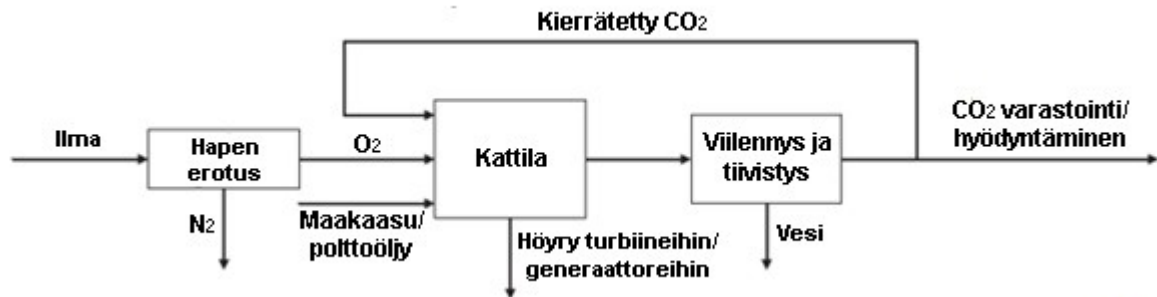
Kuva 14 Poltonjälkeinen hiilidioksidin talteenotto prosessi. [muokattu, 82]

Ennen polttoa tapahtuvaa hiilidioksidin talteenottoa voidaan hyödyntää maakaasu-laitoksissa tai muiden fossiilisten polttoaineiden kaasutusten yhteydessä. Polttoa edeltävän hiilidioksidin talteenotto prosessi on esitetty kuvassa 15. Kaasutuksessa polttoaine hapetetaan osittain hapella, ilmalla ja/tai höyryllä, jolloin muodostuu vedystä, hiilimonoksidista ja hiilidioksidista koostuvaa synteetikaasua. [79, 83] Synteetikaasu syötetään katalyyttiseen reaktoriin vesihöyryn kanssa, jolloin vesikaasun siirtoreaktion (*water gas shift reaction, WGS*) mukaisesti syntyy lähinnä vetyä ja hiilidioksidia sisältävää kaasua. Hiilidioksidi otetaan talteen joko adsorptiolla tai fysikaalisella absorptiolla. Jäljelle jää vety, jota voidaan hyödyntää energiantuotannossa. [83]



Kuva 15 Polttoa edeltävä hiilidioksidin talteenotto prosessi. [muokattu, 82]

Happipolttoprosessissa käytetään ilman sijasta lähes puhdasta happea. Ilma on tilavuudeltaan noin 79% typpeä, joka laskee savukaasujen hiilidioksidipitoisuutta. [84] Happipolttoprosessi on esitetty kuvassa 16. Hiilidioksidin pitoisuuden ollessa alhainen, hiilidioksidin talteenotto on kalliimpaa ja kuluttaa enemmän energiaa. Käyttämällä polttoprosessissa lähes puhdasta happea sekä kierrätettyjä savukaasuja syntyy kaasua, joka sisältää lähinnä hiilidioksidia ja vesihöyryä. Tällöin hiilidioksidipitoisuus kuivassa savukaasussa on 80-95%. Happipolttoprosessi vaatii kaksi komponenttia enemmän kuin tavanomaisen voimalaitos eli happitehtaan ja hiilidioksidin käsittely-yksikön. [79, 85] Happipoltto ei teknologiana ole kuitenkaan kovin suosittu, sillä hapen erottaminen ilmasta on kallista ja energiaa kuluttavaa. [81]



Kuva 16 Hapipolttoprosessi. [muokattu, 82]

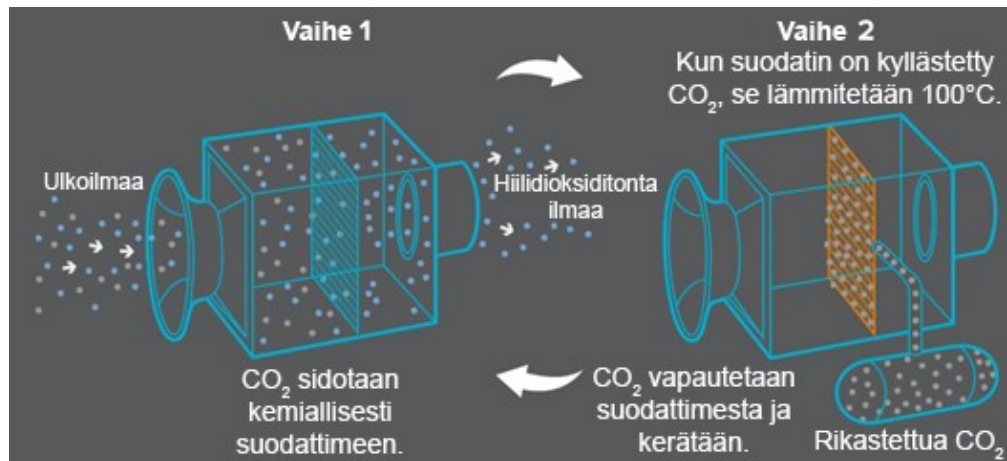
Kypsyyden ja vähäisten muutostarpeiden takia polton jälkeinen talteenotto lienee sopivin vanhoihin voimalaitoksiin, mutta uusissa laitoksissa pitäisi hyödyntää ennen polttoa tapahtuvaa talteenottoa ja happipolttoprosessia niiden vähäisemmän energiankulutuksen vuoksi. [47] Tällä hetkellä hiilidioksidin talteenottoteknologiat ovat energiantensiivisiä, minkä takia polttotehokkuus kärsii merkittävästi ja valmistetun tuotteen hinta nousee. [53]

3.2 Hiilidioksidin kerääminen ilmasta

Vaikka hiilidioksidin pitoisuus on korkea voimalaitosten ja prosessiteollisuuden savukaasuissa, keskitettyjen lähteiden hiilidioksidipäästöjen määrä vastaa vain noin puolia maailmanlaajuisista hiilidioksidipäästöistä. Loput päästöt tulevat yleensä miljoonista pienistä lähteistä, kuten liikenteestä ja kotitalouksista. Päästömärien ollessa pieniä, hiilidioksidin kerääminen lähteiden lähellä on epäkäytännöllistä ja taloudellisesti kannattamatonta. Keräimien lisääminen esimerkiksi autoihin ja lentokoneisiin olisi taloudellisesti kohtuutonta sekä vaikuttaisi systeemin painoon. Vaikeuksia aiheuttaisi myös hiilidioksidin kuljettaminen hyödyntämissijaintiin. Koska nämä miljoonat lähteet muodostavat merkittävän osan maailmanlaajuisista hiilidioksidipäästöistä ja koska hiilidioksidimäärät ilmakehässä ovat jo nyt suuria, on ratkaisuksi ehdotettu hiilidioksidin keräämistä suoraan ilmasta. [86]

Kun hiilidioksidia kerätään ilmasta, voidaan hyödyntää monesta eri lähteestä tulevia päästöjä; pienistä, isoista, paikallaan pysyvistä tai liikkuvista. Ilman sekoittuu nopeasti, joten hiilidioksidin loppuminen keräimen lähetyvillä ei ole ongelma. Ilman toimiessa kuvainnollisena hiilidioksidin kuljettimena lähteestä keräämiskohteeseen, hiilidioksidia voidaan kerätä missä päin maailmaa tahansa. Hiilidioksidi kannattaa kuitenkin kerätä lähellä vetylähdettä, jos sitä halutaan hyödyntää raaka-aineena power-to-x-prosessissa. [86] Ilmahiilidioksidin talteenottoprosessilla ei ole kokorajoitteita, jolloin systeemillä ei tarvitse olla tiettyä läpisyöttöä, toisin kuin perinteisillä hiilidioksidin talteenotto ja varastointiteknologioilla. [7, 65]. Lisäksi talteenottoon ja -varastointiin verrattuna ilman hiilidioksidin kerääminen laskee ilmakehän hiilidioksidipitoisuutta, sen sijaan että vain vältettäisiin pitoisuuden kasvattaminen. [65]

Kuvassa 17 on esitetty ilmakehän hiilidioksidin talteenottoteknologioiden kaksi päävaiheetta eli hiilidioksidin kerääminen sorbenttiin ja sorbentin desorptio/regenerointi. Ensimmäisessä vaiheessa ilmaa syötetään sorbenttiin eli johonkin kiinteään aineeseen tai nesteeseen, jolloin ilmassa oleva hiilidioksidi tarttuu siihen. [87] Hiilidioksiditon ilma johdetaan takaisin ilmakehään. [88] Toisessa vaiheessa sorbetti puhdistetaan hiilidioksidista, jolloin saadaan puhdasta hiilidioksidikaasua sekä regeneroitua sorbentti, joka voidaan käyttää uudelleen. [87]



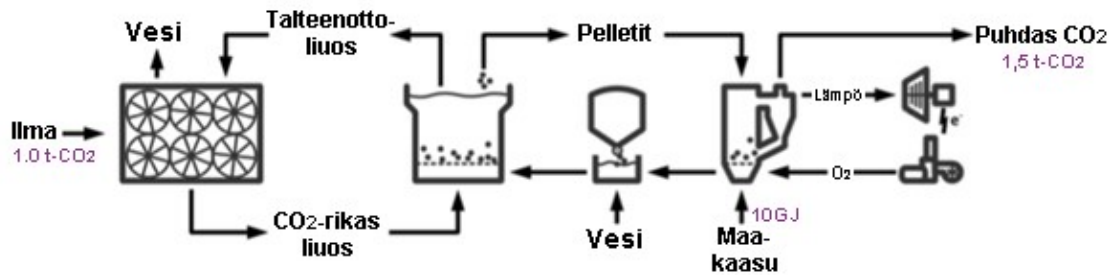
Kuva 17 Yksinkertaistettu kuvaus ilmakehän hiilidioksidin talteenotto-prosessista. [muokattu, 88]

Ilman hiilidioksidin keräämisprosessin suurimmiksi heikkouksiksi voidaan lukea hiilidioksidin pieni pitoisuus ilmassa, jolloin tarvittava ilman tilavuus on suuri. Lisäksi sorbentin ja ilman kierto sekä sorbentin regeneroiminen vaativat paljon energiaa. [7, 89]

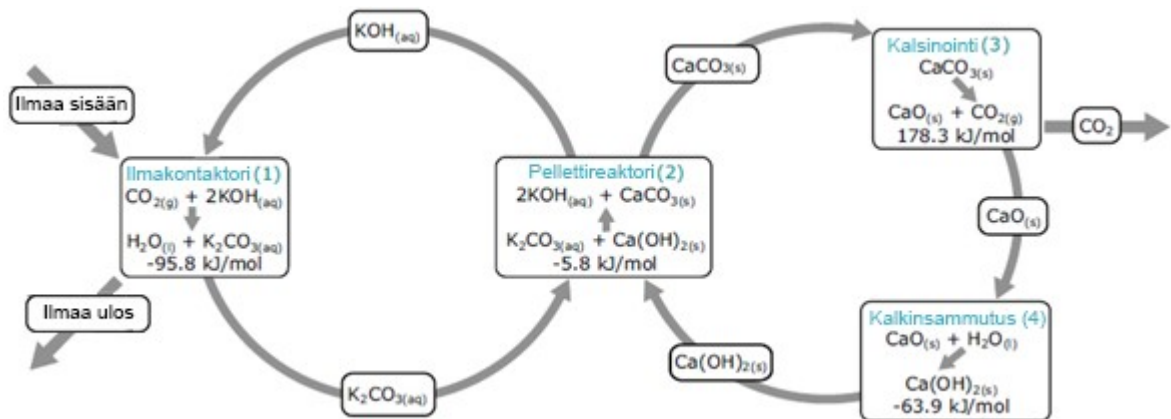
Tästä huolimatta jotkin vanhemmista tutkimuksista puoltaa ilmahiilidioksidin talteenottoa ja sen taloudellista kannattavuutta sekä hyötyä ilmastonmuutoksen hillinnässä. Kuitenkaan yhteisymmärrystä energiankulutus- ja hinta-arvioista ei ole saavutettu, sillä tutkimuksissa julkaistut arviot ovat heitelleet merkittävästi. Kustannusarviot ovat olleet 30-1000 \$/tCO₂ ja tarvittavaksi energiaksi on määritetty 50-700 kJ/molCO₂. [86, 90, 91, 92] Uusimman, Carbon Engineeringin pilottilaitoksella laaditun tutkimuksen mukaan ainakin kustannusarviot ovat jo nyt lähempänä alarajaa kuin ylärajaa, sillä arvioksi saatiin 94-232 \$/tCO₂. [93]

Vaikka teknologiat eivät ole vielä kypsiä, on demonstraatiolaitoksia jo olemassa. [7] Merkittävimmät ilman hiilidioksidin talteenottolaitokset ovat Carbon Engineeringin laitos Kanadassa, Climeworksin laitokset Sveitsissä, Islannissa ja Italiassa sekä Global Thermostatin laitos Yhdysvalloissa. Global Thermostatin laitos pystyy ottamaan talteen jopa kaksi miljoonaa tonnia hiilidioksidia vuodessa. Osassa laitoksia valmistetaan talteenotetun hiilidioksidin avulla polttoaineita eli metaania ja metanolia. [94]

Carbon Engineeringin laitoksella ilmaa tuodaan kosketuksiin märkäerottimen kanssa, jossa hiilidioksidi otetaan talteen vahvan kaliumhydroksidiliuoksen kanssa ja muunnetaan karbonaateiksi. Karbonaateista valmistetaan pellettireaktorissa kalsiumkarbonaattipellettejä, jotka hajotetaan 900°C kiertoleijupolttopedissä. Tällöin syntyy puhdasta hiilidioksidikaasua sekä kiinteää kalkkia tai kalsiumoksidia. Kalsiumoksidi hydratoidaan ja johdetaan pellettireaktoriin, jolloin hydroksidiliuos saadaan regeneroitua ja sitä voidaan käyttää uudelleen hiilidioksidin talteenotossa. Prosessi on esitettyä kuvissa 18 ja 19. [93, 95]



Kuva 18 Carbon Engineeringin laitoksen prosessi. [muokattu, 95]



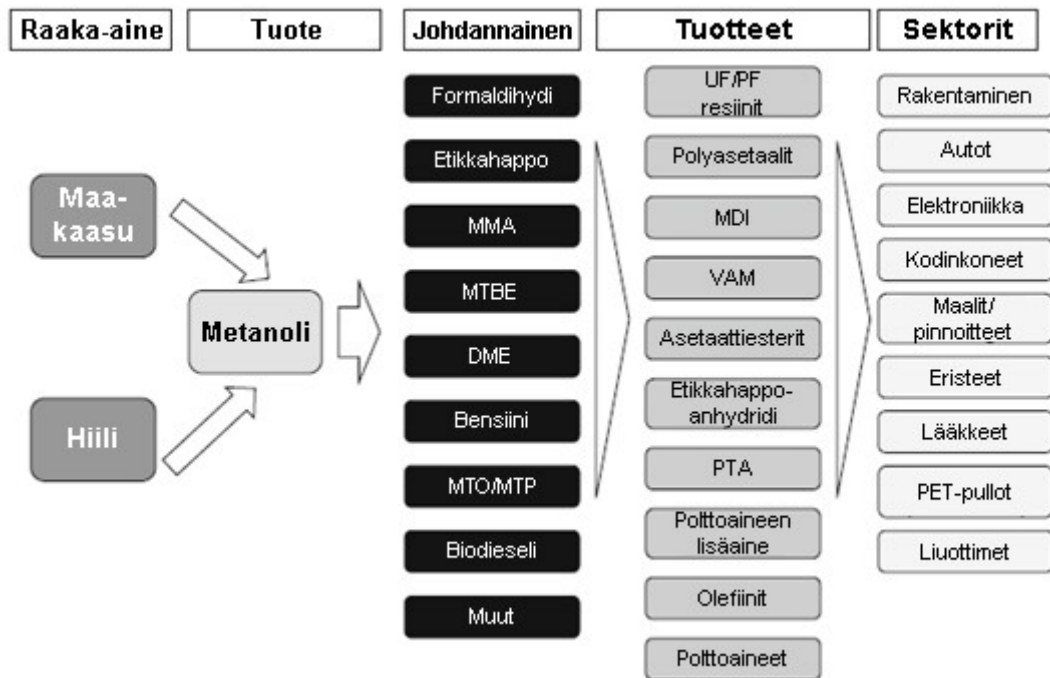
Kuva 19 Carbon Engineeringin laitoksen kemialliset reaktiot. [muokattu, 93]

Global Thermostatın laitos sitoo ilman hiilidioksidia käyttämällä kuivia, amiineihin perustuvia sorbentteja, jotka ovat yhdistettyinä huokosiin, keraamisiin kennorakenteisiin. Hiilidioksidi vapautetaan ja otetaan talteen käyttämällä matalalämpöistä (85-100°C) vesihöyryä, joka ihannetapauksessa saadaan ilmaiseksi teollisuuden sivuvirtana. Talteenotettu hiilidioksidin puhtaus on 98%:a normaalipainessa ja -lämpötilassa. [96]

Climeworksin teknologia perustuu sorbenttiin, joka koostuu huukoista, amiineilla muokatuista rakeista, jotka ilman kosteuden avulla sitovat hiilidioksidia. Sorbentti lämmitetään noin 100°C, jolloin puhdas hiilidioksidikaasu vapautuu ja kerätään talteen. Samalla sorbentti regeneroituu ja sitä voidaan käyttää samalla tavalla tuhansia kiertoja. [88]

4. Metanoli

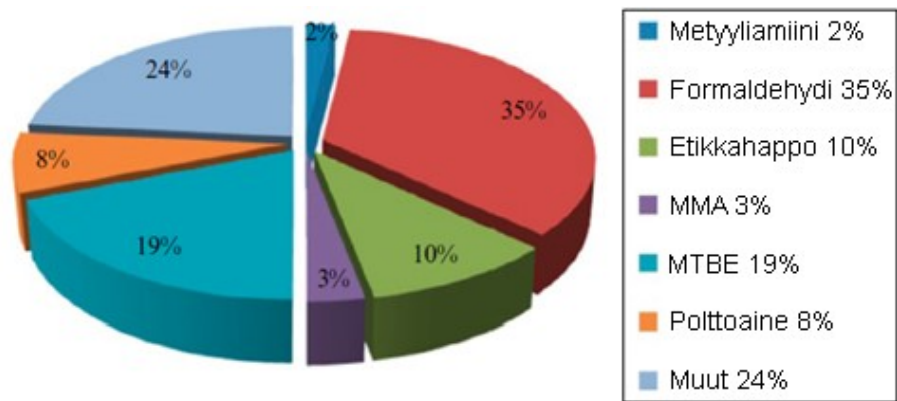
Metanoli (CH_3OH) on yksinkertaisin alkoholi, jota voidaan käyttää polttoaineena ja raaka-aineena muiden kemikaalien synteeseissä. Metanolia hyödynnetään monella eri sektorilla eli kemianteollisuudessa, energiantuotannossa ja liikenteessä. Monien käyttötarkoitustensa vuoksi sitä pidetään yhtenä tärkeimmistä kemikaaleista. Metanolista jalostetut tuotteet on esitetty kuvassa 20. [40, 41]



Kuva 20 Metanolista valmistetut johdannaiset. [muokattu, 39]

Metanolia voidaan valmistaa monesta eri hiilen ja vedyn lähteistä, joskin nykyään raaka-aineina toimivat pääosin fossiiliset polttoaineet eli maakaasu ja hiili (luku 4.1). Fossiilisten polttoaineiden käytön vähentämiseksi on kuitenkin pyritty kehittämään uusia ympäristöystävällisempiä vaihtoehtoja eli käyttämään metanolin valmistuksessa raaka-aineena hiilidioksidia yhdistettynä uusiutuvan energian avulla valmistettuun vetyyn (luku 4.2) tai biomassaa. [39]

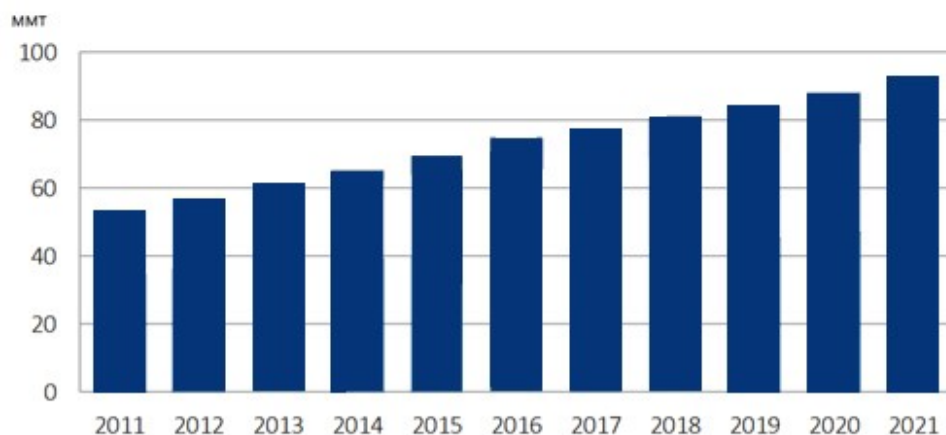
Metanoli on yksi tärkeimmistä kemianteollisuuden raaka-aineista. Tällä hetkellä kemianteollisuus kuluttaa suurimman osan tuotetusta metanolista: pelkästään formaldehydin, metyyli-tert-butyylieetterin ja etikkahapon valmistus kattaa noin kaksi kolmasosaa maailmanlaajuisesta metanolinkulutuksesta. [58, 97] Metanolinkulutuksen käyttösuudet nähdään kuvasta 21. Metanolia käytetään muun muassa muovien, synteettisen hartsin, lääkkeiden, kemiallisten kuitujen, maalien ja torjunta-aineiden valmistukseen. [39]



Kuva 21 Metanolin käyttötarkoitukset tällä hetkellä. [muokattu, 58]

Metanolia voidaan käyttää liikenteessä polttoaineena itsessään tai sekoitettuna bensiiniin tai dieseliin. Sekoittamattomanakin sen käyttäminen nykypäivän polttomoottoreissa vaatii vain pieniä muutoksia moottoriin. Metanolin energiatiheys on noin puolet bensiinin energiatihyteen verrattuna. Toisaalta metanolin oktaaniluku on bensiiniä korkeampi eli sen ilmaseos voidaan tiivistää pienempää tilavuuteen ennen sytytystä. Korkeamman oktaaniluvun ansiosta moottorin puristussuhde on suurempi, jolloin se on energiatehokkaampi kuin bensiinimoottori. Energiatehokkuuteen vaikuttaa positiivisesti myös metanolin suurempi liekki nopeus (*flame speed*), jonka ansiosta se palaa nopeammin ja täydellisemmin moottorin sylintereissä. Vaikka metanolin energiatiheys on vain puolet bensiiniin verrattuna, korkeamman oktaaniluvun ja suuremman liekinopeuden takia metanolia ei tarvita kaksinkertaista määrää saman energiamäärän tuottamiseksi. Tämä pätee myös bensiiniä varten suunnitelluissa moottoreissa, vaikka varta vasten metanolia varten suunnitelluissa moottoreissa metanolin polttoainekulutus on pienempi. [40] Metanolista valmistettavaa dimetyylieetteriä voidaan myös käyttää polttoaineena ja se saattaakin olla parempi vaihtoehto korkeamman energiatihyensä vuoksi. [98]

Metanolin maailmanlaajuinen tuotantomäärä on kasvanut vuosi vuodelta: vielä vuonna 2011 tuotettiin 53 miljoonaa tonnia, kun taas vuonna 2017 määrä oli kasvanut jo lähemmäs 80 miljoonaa tonnia, kuten kuvasta 22 nähdään. [39, 99] Kasvun odotetaan yhä jatkuvan ja vuonna 2021 arvioidaan tuotantomäärien ylittävän 90 miljoonaa tonnia. [99]



Kuva 22 Metanolin tuotantomäärät eri vuosina. [muokattu, 99]

Metanolin laatu määritellään sen sisältämien epäpuhtauksien perusteella. Metanolisynteessissä muodostuvasta raakametanolista poistetaan tislauksessa epäpuhtauksia tarvittava määrä eli käyttötarkoituksen vaatima osuus. Metanoli jaetaan kolmeen eri laatuluokkaan eli AA-laatuiseen, A-laatuiseen ja polttoainelaatuiseen metanoliin. Laatuluokkien rajoitukset eri epäpuhtauksille on esitetty taulukossa 4. Paras eli AA-laatuinen metanoli sisältää vähintään 99,85% puhdasta metanolia ja monelle epäpuhtaudelle on määritetty omat ylärajansa. AA-laatuisen metanolin tislaukseen tarvitaan kolme tai neljä tislaukskolonnia ja sitä käytetään kemianteollisuudessa erilaisten kemikaalien raaka-aineena. [100] A-laatuksella metanolilla on vähemmän epäpuhtausrajoitteita ja siihen tarvitaan vain kaksi tislaukskolonnia. A-laatuista metanolia käytetään yleensä liuottimena. [40, 100] Polttoainelaatuinen metanoli on laadullisesti huonointa, mutta samalla halvinta pienemmän tislaustarpeen vuoksi. [40] Tislaus voidaan toteuttaa yhdellä tislaukskolonnilla, sillä ainoa rajoittava tekijä on vesi. Polttoainelaatuisen metanolin sisältämät korkeimmat alkoholit eivät haittaa ja voivat suuremman energiamääränsä vuoksi olla jopa hyödyksi polttoprosesseissa. [100]

Taulukko 4 Metanolilaatujen rajoitukset eri epäpuhtauksien suhteen. [101]

	Polttoainelaatuinen	A-laatuinen	AA-laatuinen
Metanoli (väh. p%)	> 99%	> 99,85%	> 99,85%
Tislausalue (°C)		1	1
Vesi (enin. p%)		0,15	0,1
Asetoni + aldehydi (ppm)		< 30	< 30
Asetoni (ppm)			< 20
Etanoli (ppm)			< 10
Muut (mg/l)		< 10	< 10

4.1 Metanolin valmistus fossiilisista

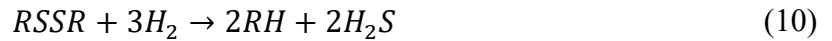
Nykyään metanoli valmistetaan pääosin fossiilista polttoaineista ja yleisin menetelmä on maakaasun höyryreformointi, jonka avulla valmistetaan noin 80% metanolista. [97] Aikaisemmin hiili oli tärkein raaka-aine metanolin valmistuksessa ja tähän tarkoitukseen hiiltä käytetäänkin vielä Kiinan ja Etelä-Afrikan kaltaisissa maissa, joissa hiilivarannot ovat suuret, mutta maakaasuvarannot pienet. [47]

Metanolin valmistus maakaasusta tapahtuu seuraavilla vaiheilla [97]:

1. Maakaasun poraus ja kuljetus metanolilaitokselle
2. Rikin poisto maakaasusta
3. Synteesikaasun valmistaminen reformoimalla
4. Raakametanolin tuotanto metanolisynteessillä
5. Metanolin puhdistus tislaamalla

Ennen synteesikaasun valmistusta maakaasusta pitää poistaa rikki. Tämä toteutetaan katalyyttisesti hydraamalla orgaaniset rikkiyhdisteet yhtälöiden (8)-(11) mukaisesti ja absorboimalla tai adsorboimalla syntyneet rikkivedyt (H_2S) sinkkioksidipetiin (yhtälö (12)). Tarvittava vetykaasu otetaan yleensä metanolisynteessistä. [39]



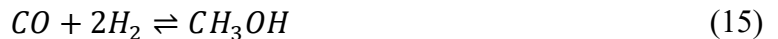


Kolmas vaihe eli synteetikaasun valmistaminen rikistä puhdistetusta maakaasusta on metanolin valmistusprosessin kallein vaihe ja se tapahtuu reformoimalla. Suurin osa metanolilaitoksen kuluttamasta energiasta käytetään synteetikaasun valmistukseen. Reformointitekniikoita on useita, mutta nykyään metanolin valmistus maakaasusta tapahtuu pääosin höyryreformoinnilla. [97, 102] Höyryreformointi on endoterminen prosessi ja siinä hiilivedyt eli tässä tapauksessa metaani reagoi vesihöyryn kanssa [39]:



Synteetikaasu koostuu siis vedystä, hiilimonoksidista ja hiilidioksidista. Kaasua kuvataan stoikiometrisellä luvulla $SN = \frac{nH_2 - nCO_2}{nCO + nCO_2}$ ja metanolin valmistusta varten sen optimaalinen suuruus on 2. [39] Perinteisellä höyryreformoinnilla syntyy synteetikaasua, jonka stoikiometrinen luku on 2,8 ja sen pienentämiseksi hiilidioksidia syötetään reformeriin. [103] On kuitenkin havaittu, että lisäämällä tämän jälkeen vielä vetyä stoikiometrisen luvun kasvattamiseksi noin 2,05:een tai jopa 2,08:aan, metanolin valmistusprosessi tehostuu katalyytin suorituskyvyn paranemisen ansiosta. [39]

Raakametanolit tuotetaan synteetikaasusta heterogeenisesti katalyytin avulla ja samalla syntyy vettä [40]:



Nämä reaktiot sitoutuvat toisiinsa käänteisen vesikaasun siirtoreaktion (*reverse water-gas shift reaction, RWGS*) kautta: [103]



Reaktiot (15) ja (16) ovat eksotermisiä. Reaktioiden tasapainoa voidaan siirtää metanolipuolelle laskemalla lämpötilaa tai nostamalla painetta. Pienemmillä lämpötiloilla reaktionopeus laskee, jolloin painetta pitää nostaa korkeammaksi nopeuden palauttamiseksi. Tämä taas johtaa moniin haasteisiin, kuten suurempaan energiankulutukseen ja investointeihin. Ongelmien välttämiseksi reaktioiden konversio pidetään alhaisena synteetikaasun yksittäisellä läpiajolla synteetireaktorin läpi, jonka seurauksena läpiajokierroksia pitää olla enemmän. Kierrättämällä reagoimatonta synteetikaasua synteetivaiheen läpi monta kertaa, kokonaiskonversio nousee. Nykyään käytettävillä katalyyteillä prosessi tarvitsee lämpötilaksi 220-280°C ja paineeksi 40-110 baaria, jotka ovat lähellä puhtaan metanolin kriittistä pistettä (240°C, 81 bar). [39, 97]

Metanolisynteisistä syntyvä raakametanoli sisältää vettä, liuenneita kaasuja sekä muita epäpuhtauksia, joiden pitoisuudet riippuvat muun muassa reaktio-olosuhteista. [39, 103] Epäpuhtauksien poistamiseksi raakametanolia tislataan yhdessä tai useammassa tislaukskolonnissa. Tislaukskolonnien määrä riippuu halutusta metanolin puhtaudesta, joka määritellään käyttötarkoituksen mukaan. Tarkemmin metanolin laatu on käsitelty kappaleessa 4. [39]

Jotta raakametanolista saadaan tislauksessa korkealaatuista metanolia, ensiksi poistetaan liuenneet kaasut eli hiilimonoksidi, hiilidioksidi, vety ja metaani laskemalla painetta. Sen jälkeen loput kaasut ja yhdisteet, joilla on metanolia alhaisempi kiehumispiste, poistetaan ensimmäisessä kolonnissa. Näihin kuuluvat eetterit, formiaatit, aldehydit ja ketonit. Viimeisessä vaiheessa yhdessä tai kahdessa pylväässä poistetaan vesi, etanoli ja korkeammat alkoholit eli aineet, joilla on metanolia korkeampi kiehumispiste. [39, 97]

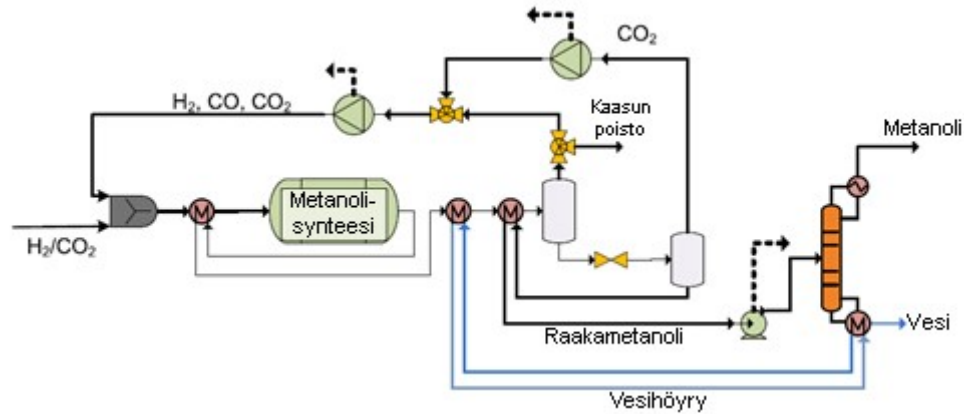
4.2 Power-to-methanol

Power-to-methanol on yksi sähkön varastointiteknologioista, joka kuuluu kemiallisiin varastoihin (luku 2.1). Prosessissa sähkön avulla valmistetaan vedestä vetyä, josta yhdessä hiilidioksidin kanssa tuotetaan metanolia. [100] Prosessi on toteutettu onnistuneesti kolmella eri tavalla: fotokatalyyttisesti eli auringon avulla, sähkökemiallisesti ja kemiallisesti. Näistä kemiallinen valmistusprosessi on jo teknisesti kilpailukykyinen perinteisen, fossiilisilla polttoaineilla valmistetun metanolin kanssa. [104] Tällä tavalla valmistettu metanoli voisi vähentää fossiilisten polttoaineiden käyttöä, sillä käytännössä kaikki nykyisin fossiilisista polttoaineista valmistetut hiilivetypolttoaineet ja -tuotteet voidaan tuottaa metanolista. [40]

Kemiallisesti valmistettu metanoli tarkoittaa hiilidioksidin hydrausta metanoliksi jonkin katalyytin avulla ja prosessiin kuuluu neljä päävaihetta [104]:

1. Uusiutuvan energian hyödyntäminen veden elektrolyysissä vedyn (H_2) tuottamiseksi (luku 2.1.1)
2. Hiilidioksidin talteenotto ja käsittely hyödyntämistä varten (luku 3)
3. Metanolisynteesi
4. Metanolin tislauks

Hiilidioksidin hydraus metanoliksi voidaan toteuttaa yksi- tai kaksivaiheisella prosessilla. Reaktiot ovat molemmissa prosesseissa samat kuin tuottaessa metanolia fossiilisista raaka-aineista. Yksivaiheinen prosessi on esitetty kuvassa 23. Prosessissa reaktoriin johdetaan hiilidioksidia ja vetyä suhteessa 1:3, ja aineet muunnetaan suoraan metanoliksi luvussa 4.1 esitetyn yhtälön (16) mukaisesti. Metanolin lisäksi syntyy paljon hiilimonoksidia käänteisen vesikaasun siirtoreaktion (*RWGS*) mukaisesti (17) ja myös osa siitä muuntuu metanoliksi yhtälön (15) mukaisesti. Hiilidioksidin metanolisynteesin konversio ei ole suuri, joten suurin osa siitä jää yksittäisellä läpiajolla reagoimatta ja siksi reagoimatta jääneet hiilidioksidi, hiilimonoksidi ja vety kierrätetään pääosin takaisin reaktoriin uudelleenkäytettäväksi. Pieni osa reagoimatta jääneistä aineista johdetaan pois, jotta vältetään hiilivetyjen kaltaisten sivutuotteiden kasaantuminen. [41, 105]



Kuva 23 Yksivaiheinen metanolisynteesiprosessi. [muokattu, 41]

Kaksivaiheinen, myös CAMERE-prosessiksi (*carbon dioxide hydrogenation to methanol via reverse water gas shift*) kutsuttu metanolisynteesi toteutetaan kahdessa eri reaktorissa. Ensimmäisessä reaktorissa osa hiilidioksidista ja vedystä muunnetaan vastakkaisen vesikaasun siirtoreaktion (*RWGS*, yhtälö (17)) avulla hiilimonoksidiksi ja vedyksi. Vesihöyry erotetaan muista aineista tiivistämällä se vedeksi ja jäljelle jäävä synteesikaasu eli hiilidioksidi, hiilimonoksidi ja vety johdetaan toiseen reaktoriin. Hiilidioksidista ja vedystä valmistettu synteesikaasu sisältää vähemmän epäpuhtauksia kuin tavanomainen, fossiilisista polttoaineista muodostettu synteesikaasu. [106] Ennen toiseen reaktoriin syöttämistä synteesikaasuun lisätään vetyä oikean stoikiometrisen suhteen aikaansaamiseksi. Tämä suhde vaihtelee käytetyn katalyytin mukaan. Toisessa reaktorissa tapahtuu reaktiot (15), (16) ja (17) ja muodostuu siten metanolia. Tässäkään reaktorissa reagoimattomia aineita jää paljon ja lisäksi syntyy ei-toivottuja hiilivetyjä. Sekoitus viilennetään, jolloin osa aineista nesteytyy. Nestefaasissa olevat aineet johdetaan tislattaviksi, jotta saadaan niihin lukeutuva metanoli erotettua epäpuhtauksista pois. Kaasufaasissa olevat hiilidioksidi, hiilimonoksidi ja vety kierrätetään takaisin metanolisynteesireaktoriin. [105]

Kierrätetyn hiilidioksidin hydraukseen perustuvia power-to-methanol-laitoksia on jo perustettu maailmalla. Suurin niistä on Carbon Recycling Internationalin vuonna 2011 toimintansa aloittanut George Olah Renewable Methanol Plant, joka alun perin tuotti 1,3 miljoonaa litraa metanolia vuodessa, mutta jonka vuotuinen tuotanto on sittemmin nostettu 5 miljoonaan litraan vuodessa. Laitoksen metanolisynteesi toteutetaan yksivaiheisesti ja elektrolyysiteknologiana käytetään alkalielektrolyysiä. Yhden vuoden aikana laitos pystyy hyödyntämään 5500 tonnia hiilidioksidia, joka saadaan maalämpölaitoksen geotermisistä höyrypäästöistä valmistetusta savukaasusta. Tuotetun metanolin hiilijalanjäljen on todettu olevan 90% pienempi kuin bensiinin. [107]

5 Tulokset

On yleisesti tiedossa, että fossiilisten polttoaineiden käyttöä pitää vähentää huomattavasti. Yksi kymmeniä miljoona tonneja vuodessa kulutettu fossiilinen polttoaine on metanoli, joka on tällä hetkellä yksi tärkeimmistä kemianteollisuuden raaka-aineista. Tärkeytensä vuoksi sen vähentäminen on haastavaa ja vaihtoehtona voisikin olla sen tuottaminen ilmastoystävällisemmällä tavalla.

Nykyisin metanoli valmistetaan pääosin maakaasusta höyryreformoimalla, ja valmistusprosessi on kokonaisuudessaan esitetty kuvassa 24 ja tarkemmin selitetty luvussa 4.1. Koska prosessi on ollut olemassa jo vuosikymmeniä, se on huippuunsa tutkittu ja kehitetty. Siten sen hyötysuhde on suhteellisen korkea eli 0,62-0,7. [108-118]

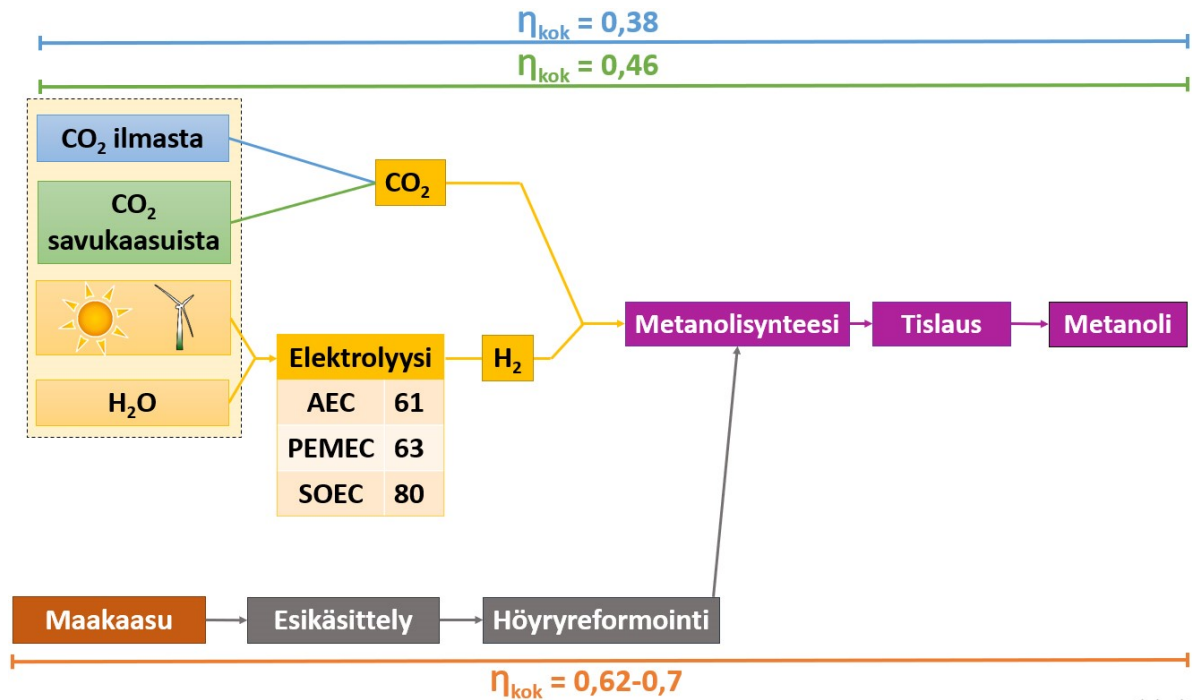


Kuva 24 Metanolin valmistus maakaasusta.

Metanolin ilmastovaikutuksia voidaan vähentää tuottamalla se hiilineutraalisti eli power-to-methanol-teknologialla, joka on kuvattu luvussa 4.2. Nykyisen kemianteollisuuden raaka-ainekäytön lisäksi metanolia voidaan tulevaisuudessa hyödyntää monessa muussa käyttötarkoituksessa, esimerkiksi liikenteen polttoaineena tai osana polttoaineseosta.

Metanolin valmistus power-to-methanol-prosessilla on esitettynä kuvassa 25 perinteisen metanolin valmistusprosessin kanssa. Power-to-methanol-prosessi käyttää raaka-aineinaan hiilidioksidia ja vetyä. Vety valmistetaan veden elektrolyysillä eli hajottamalla vettä uusiutuvan energian avulla ja se voidaan toteuttaa monella eri elektrolyysiteknologialla, joista tässä työssä käsiteltyjen energiatehokkuusarviot on merkattu kuvaan 25. Prosessin hiilidioksidin lähteinä on tässä diplomityössä tarkasteltu savukaasujen (luku 3.1) ja ilmakehän hiilidioksidia (luku 3.2). Kuvasta 25 huomataan, että vedyn tuottamisen ja hiilidioksidin talteenoton jälkeen power-to-methanol-prosessin vaiheet ovat samat kuin maakaasusta valmistetulla metanolilla eli metanolisynteesi ja siitä muodostuvan raakametanolin puhdistaminen tislaamalla.

Eri valmistusprosessien kokonaishyötysuhteet on merkattu kuvan 25 ala- ja ylälaitaan eri väreillä: metanolia valmistettaessa maakaasusta kokonaishyötysuhde on 0,62-0,7 (oranssi), savukaasujen hiilidioksidista ja alkalielektrolyysillä tuotetusta vedystä 0,46 (vihreä) sekä ilmakehän hiilidioksidista ja alkalielektrolyysillä tuotetusta vedystä 0,38 (sininen). Power-to-methanol-prosessin hyötysuhde on merkittävästi pienempi kuin perinteisen metanolin valmistusprosessin johtuen erityisesti veden elektrolyysin, hiilidioksidin talteenoton sekä hiilidioksidin raaka-ainekäytön suurista energiankulutuksista. Savukaasujen hiilidioksidista valmistetun metanolin kokonaishyötysuhde (vihreä) on suurempi kuin ilmakehän hiilidioksidista (sininen) valmistetun metanolin, sillä savukaasujen hiilidioksidipitoisuus on suurempi ja siten hiilidioksidin talteenotto niistä vaatii vähemmän energiaa kuin ilmakehästä.



Kuva 25 Metanolin valmistus power-to-methanol-prosessilla ja maakaasusta sekä valmistusprosessien kokonaishyötysuhteet.

Koska power-to-methanol-prosessi on saanut huomiota vasta viime vuosina, on se luonnollisesti vasta kehitysvaiheessa. Koko prosessin energiatehokkuutta ei siten ole määritetty tai arvioitu kovinkaan monessa tieteellisessä julkaisussa ja vaikka esimerkiksi Islannissa toimii jo power-to-methanol-prosessin pilottilaitos George Olah Renewable Methanol Plant, ei sen kokonaishyötysuhdetta ole julkistettu. [35]

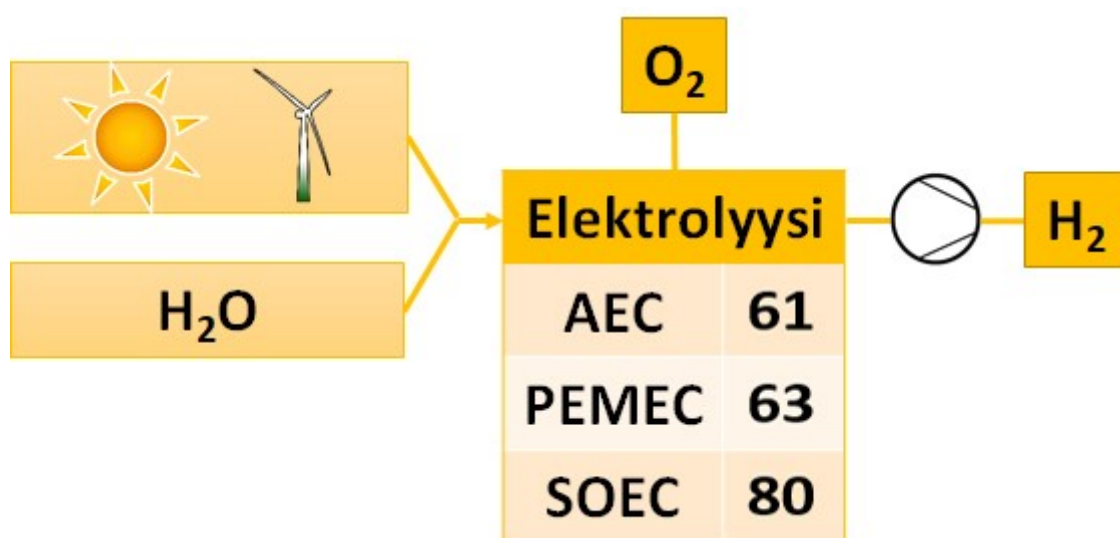
Power-to-methanol-prosessi on kuitenkin mainittu ensimmäisen kerran tieteellisissä julkaisuissa jo vuonna 1992 ja ilmakehän hiilidioksidin hyödyntäminen metanolin valmistuksessa vuonna 1996. [119, 120, 121] Vuoden 1996 tutkimuksessa hyödynnettiin ilman hiilidioksidin lisäksi aurinkosähköä sekä veden kiinteäoksidielektrolyysiä ja hyötysuhteeksi määritettiin vain 0,136. Vuonna 1998 arvio nostettiin jo 0,38:aan ja määriteltiin erikseen savukaasujen hiilidioksidia hyödyntävän power-to-methanol-prosessin hyötysuhteeksi 0,46, molemmissa käyttäen vedyn tuottamiseen alkalielektrolyysiä [122, 123, 124]. Vaikka George Olah vuonna 2005 loi metanolitalouden käsitteen, johon keskeisenä kuuluu power-to-methanol-teknologia, ei kokonaishyötysuhdearvioita 2000-ensikymmenluvulla julkaistu. [40] Uudempien arvioiden puuttuessa vuoden 1998 hyötysuhdearviot ovat merkittynä kuvaan 25 ja vanhuutensa takia niihin tulee suhtautua vain suuntaa antavana.

Vaikka power-to-methanol-julkaisujen määrä on ollut nousussa, numeraaliset tutkimukset ovat keskittyneet vain jonkin tietyn prosessiosan kehittämiseen, eivätkä koko prosessin määrittämiseen. Erityisesti metanolisynteesissä käytettävien katalyyttien tutkimus on ollut keskeisessä asemassa, sillä hiilidioksidin reaktiivisuuden kasvattaminen on tärkeää prosessin kannalta. Myös muut vaiheet eli veden elektrolyysi ja hiilidioksidin talteenotto ovat olleet kehityksessä, mutta muista kuin power-to-methanol-prosessiin liittyvistä syistä. Veden elektrolyysiä kehitettiin alun perin vedyn energiakäyttöä varten ja hiilidioksidin talteenottoa hiilidioksidin varastointia varten.

Vedyntuotanto veden elektrolyysin avulla on esitetty kuvassa 26, johon on myös merkattu omat elektrolyysiteknologioiden hyötysuhdearviot, kirjallisuutta apuna käyttäen. Veden elektrolyysi on selvästi prosessin energiasuhteellisuuden ja kallein vaihe, joten se vaikuttaa huomattavasti prosessin kannattavuuteen. Taulukkoon 5 on merkitty kolmen eri elektrolyysiteknologian eli alkali- (AEC), polymeerimembraani- (PEMEC) ja kiinteäoksidi-elektrolyysien (SOEC) tehokkuudet kolmesta eri lähteestä.

Taulukko 5 Kolmen eniten esillä olevan elektrolyysiteknologian tehokkuudet.

	[43]	[50]	[125]
AEC	51-60%	59-70%	61%
PEMEC	46-60%	65-82%	51%
SOEC	76-81%	jopa 100%	82%



Kuva 26 Veden elektrolyysi uusiutuvan energian avulla.

Kuten taulukosta 5 nähdään, elektrolyysiteknologioiden tehokkuuksille on kirjallisuudessa annettu suurehko vaihteluväli. Elektrolyysin suuren energiakulutuksen takia yksikin prosentti energiatehokkuudessa on merkittävä. Tehokkuutta arvioidessa pitää ottaa huomioon, että vaikka yksittäiset elektrolyysierit olisivat samaa teknologiaa, niiden välillä on eroja:

- **Katodi- ja anodimateriaalit:** materiaaleja kehitetään jatkuvasti energiatehokkuuden sekä kestävyuden parantamiseksi. Edistyneemmät materiaalit kasvattavat veden hajoamisreaktion konversiota, jolloin veden kierrätyskertojen määrä elektrolyysin läpi vähenee ja energiankulutus pienenee.
- **Kypsyys:** varsinkin vielä kehityksessä olevien polymeerimembraani- ja kiinteäoksidi-elektrolyysiteknologioiden yksittäisten elektrolyysierien välillä saattaa olla merkittäviä eroja tehokkuuden suhteen.
- **Elektrolyysilaitoksen koko:** mitä isompi elektrolyysilaitos on, sitä pienemmät ovat sen suhteelliset häviöt. Pienemmät suhteelliset häviöt vaikuttavat luonnollisesti positiivisesti laitoksen energiatehokkuuteen.

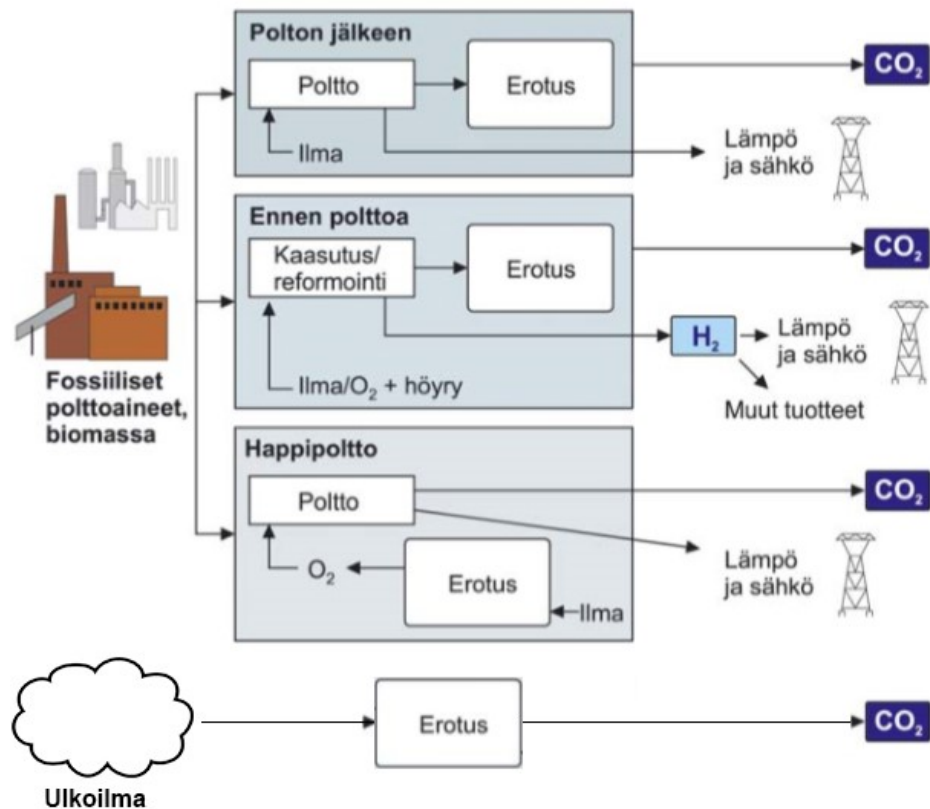
Taulukosta 5 havaitaan, että alkali- ja polymeerimembraanielektrolyysien energiatehokkuudet ovat samaa luokkaa keskenään, mutta kiinteäoksidgelektrolyysin hyötysuhde on selkeästi korkeampi. Toisin kuin muut elektrolyysiteknologiat, kiinteäoksidgelektrolyysi tuottaa korkealämpöistä höyryä, jonka hyödyntäminen voi nostaa elektrolyysin hyötysuhteen jopa 100%:iin.

Normaalilämpötilassa ja -paineessa vedyn tiheys on todella pieni, jolloin vetyä on hankala kuljettaa ja varastoida suuria määriä. Tiheyden kasvattamiseksi vety pitää tiivistää nostamalla sen painetta. Alkali- ja kiinteäoksidgelektrolyysereillä tiivistäminen pitää toteuttaa elektrolyysin jälkeen kompressorilla kuvan 26 kaltaisesti, mikä pienentää prosessin energiatehokkuutta kompressorista koituvien häviöiden takia. Sen sijaan polymeerimembraanielektrolyysi pystyy toimimaan korkeassa paineessa, jolloin myös muodostuva vety on jo valmiiksi korkeassa paineessa, eikä erillistä kompressoria tarvita. Tämä on etu polymeerimembraanielektrolyysille, sillä mitä vähemmän prosessissa on vaihteita, sitä pienemmät energiahäviöt ja kustannukset sillä on.

Muita polymeerimembraanielektrolyysin hyötyjä alkali- ja kiinteäoksidgelektrolyysiin verrattuna ovat sen pieni vasteaika sekä kyky generoida vetyä laajalla virrantiheysvälillä ilman huomattavaa energiatehokkuuden pienenemistä. Siten se saattaa olla sopivin vaihtoehto power-to-methanol-prosessiin, sillä se kykenee toimimaan vaihtelevatuottoisen uusiutuvan energian kanssa. Toisaalta tulevaisuudessa näiden kolmen elektrolyysiteknologioiden rinnalle saattaa tulla uusia kilpailijoita. Kehityksen alkuvaiheessa on esimerkiksi alkalimembraanielektrolyysi, joka yhdistäisi alkali- ja polymeerimembraanielektrolyysiteknologioiden hyvät puolet [126].

Hiilidioksidin talteenoton tärkeimmät teknologiat on esitetty kuvassa 27. Hiilidioksidia voidaan ottaa talteen savukaasuista (luku 3.1) tai ilmasta (luku 3.2). Savukaasujen hiilidioksidin talteenotto voidaan toteuttaa kolmella eri teknologialla: polton jälkeisellä talteenotolla, polttoa edeltävällä talteenotolla sekä happipoltolla. Näistä kypsimmässä teknologiassa eli polton jälkeisessä talteenotossa hiilidioksidi erotetaan savukaasuista, joiden hiilidioksidipitoisuus on suhteellisen alhainen ja siten talteenotto vaatii paljon energiaa. Polttoa edeltävässä talteenotossa fossiilinen polttoaine kaasutetaan ja syntyy lähinnä hiilidioksidia ja vetyä sisältävä kaasuseos. Hiilidioksidi otetaan talteen ja vety voidaan käyttää energiantuotannossa. Kolmannessa teknologiassa eli happipoltossa käytetään polttoprosessissa ilman sijasta puhdasta happea, jolloin savukaasu ei sisällä typpeä ja siten sen hiilidioksidipitoisuus on korkea. Korkeamman pitoisuutensa vuoksi hiilidioksidin talteenoton energiankulutus on pienempi. Savukaasujen hiilidioksidin talteenotto voidaan toteuttaa vanhoissa laitoksissa helposti integroitavalla polton jälkeisellä talteenotolla, mutta uudemmissa laitoksissa tulisi hyödyntää pienemmän energiankulutuksen talteenottoteknologioita eli ennen polttoa tapahtuvaa talteenottoa ja happipoltoa.

Ilmakehän hiilidioksidipitoisuus on hyvin alhainen ja siten hiilidioksidin talteenottaminen ilmasta on haastavampaa. Tällä hetkellä se ei olekaan taloudellisesti kannattavaa, joskin tilanne saattaa muuttua tulevaisuudessa teknologian kehityksen ansiosta. Aluksi hiilidioksidin päälähteenä tulee kuitenkin käyttää savukaasuja, mutta tulevaisuudessa ilmakehän hiilidioksidin hyödyntäminen voi olla parempi vaihtoehto metanolin aidon hiili-neutraaliuden saavuttamiseksi.

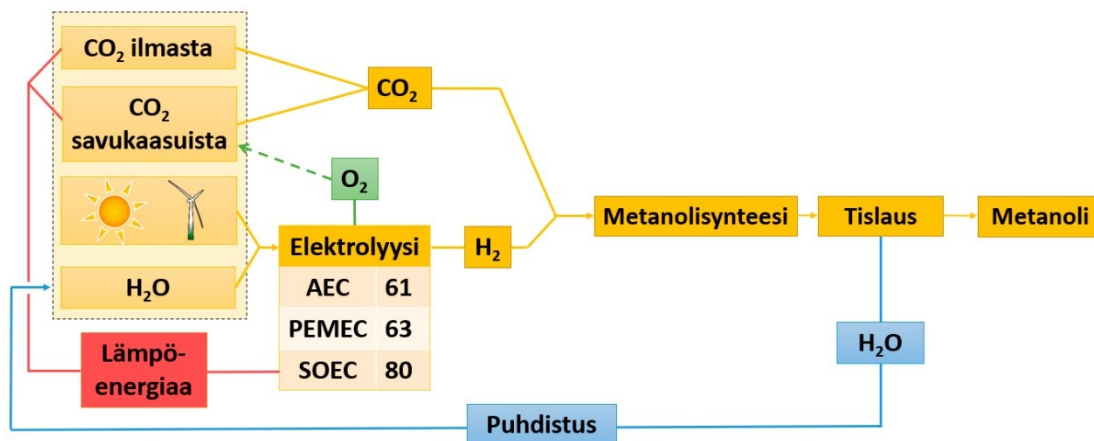


Kuva 27 Hiilidioksidin talteenoton teknologiat. [muokattu, 79]

Viimeisin koko power-to-methanol-prosessin tehokkuutta tutkinut julkaisu on vuodelta 2016, jossa määriteltiin osatehokkuudet muuntajalle, polymeerielektrolyysille, metanolisynteetille, varastoinnille ja kuljetukselle sekä poltolle CHP-laitoksessa. Julkaisussa ei oteta huomioon hiilidioksidin talteenottoon kuluva energiaa tai muita kuljetuksia metanolia lukuun ottamatta. Tarkastellulle prosessille hyötysuhteeksi saatiin 44,7%. [42]

Hiilidioksidin talteenotto on kuitenkin energiantensiivinen prosessi, joten sen sivuuttaminen antaa virheellisen kuvan prosessin energiankulutuksesta. Tieteellisten julkaisuiden pitäisikin ottaa huomioon kaikki power-to-methanol-prosessin vaiheet, jotta saataisiin luotua mahdollisimman todellinen kuva prosessin ympäristövaikutuksista sekä teknistaloudellisesta kannattavuudesta muille tutkijoille, poliittisille päättäjille ja investoijille. Lisäksi tieteellisissä julkaisuissa esitettävien arvojen lähteenä pitäisi käyttää alkuperäistä julkaisua. Nykyisin julkaisuissa viitataan paljon alkuperäistä julkaisua analysoiviin artikkeleihin, mikä tekee tiedon ajankohtaisuuden arvioinnista haasteellisempaa.

Power-to-methanol-prosessin kaikkien vaiheiden kehittämisen ja mukaan lukemisen lisäksi power-to-x-prosessia pitää käsitellä yhtenä kokonaisuutena sen optimoimiseksi. Erityisesti prosessin eri laitosten etäisyyksien minimoiminen on tärkeää, jotta vähennetään siirtohäviöitä ja -kustannuksia sekä pienennetään raaka-aineiden varastointitarvetta. Lisäksi yhden prosessivaiheen sivutuotetta tulee hyödyntää toisessa vaiheessa. Kuvassa 28 on esitetty eri väreillä potentiaaliset hyödynnettävät sivutuotteet.



Kuva 28 Power-to-methanol-prosessissa hyödynnettävät sivutuotteet.

Esimerkiksi veden elektrolyysissä muodostuu vedyn lisäksi suuria määriä happea, joka voidaan johtaa voimalaitokseen happipolttoprosessiin (vihreällä kuvassa 28). Näin vältetään energiantensiivinen ja kallis hapen erotus ilmasta sekä saadaan hiilidioksidipitoisuudeltaan korkeaa savukaasua, jolloin myös hiilidioksidin talteenottoon tarvitaan vähemmän energiaa.

Jos prosessissa hyödynnetään kiinteäoksidi-elektrolyysiä (SOEC), sen jäteämpöä voidaan hyödyntää hiilidioksidin talteenotossa (punaisella kuvassa 28). Hiilidioksidin talteenotossa sorbenttia pitää lämmittää hiilidioksidin sitomisen jälkeen, jotta hiilidioksidi saadaan vapautettua ja sorbentti regeneroitua. Vastaavasti teollisuuden hukkalämpöä voisi hyödyntää sekä kiinteäoksidi-elektrolyysissä, jossa tarvitaan sähköenergian lisäksi lämpöenergiaa, että ilmakehän hiilidioksidin talteenotossa, mitä tehdäänkin jo osassa pilottilaitoksia.

Myös vedenkulutus pitää ottaa huomioon. Makeasta vedestä on monilla alueilla pulaa ja varsinkin kuivilla alueilla, joissa aurinkoenergian tuotanto olisi suurinta ja siten parhaiten hyödynnettävissä, veden runsas käyttäminen elektrolyysiin on kyseenalaista. Veden käytön minimoimiseksi prosessin vesivirtoja pitää kierrättää niin paljon kuin mahdollista. Raakametanolista poistettava vesi voitaisiin puhdistaa epäpuhtauksista ja hyödyntää veden elektrolyysissä kuvan 28 sinisen polun kaltaisesti.

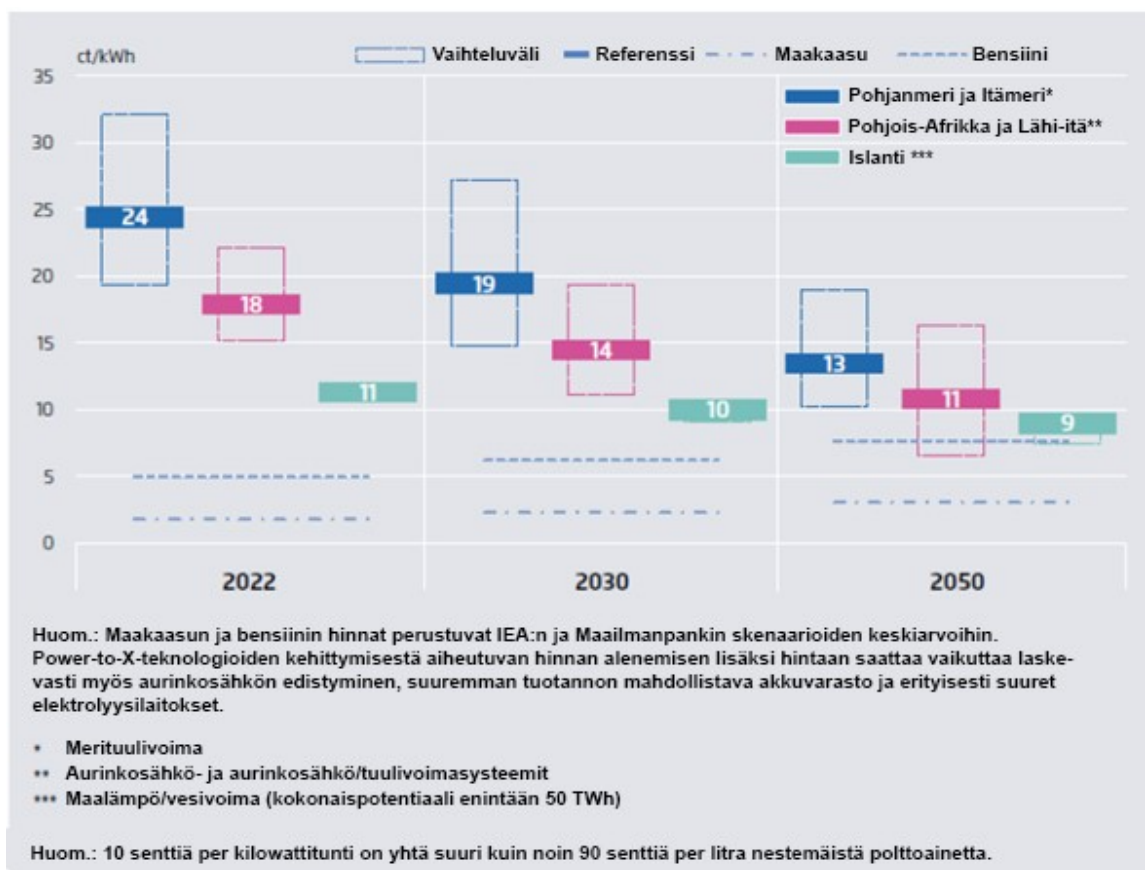
Power-to-methanol-teknologiaa voidaan hyödyntää sijainneissa, jotka eivät ole liitettyinä sähköverkkoon. Tämänkaltaisia sijainteja ovat esimerkiksi alueet, joissa uusiutuvan energian tuotanto on suurta, mutta joihin sähköverkon rakentaminen ei ole suotuisaa. Lisäksi teknologiaa voisi hyödyntää kehitysmaissa, joissa vaurastumisen ja elintason nousun vuoksi energiankulutus on kasvamassa, mutta kunnollista energiainfrastruktuuria ei välttämättä ole. Siten vältettäisiin keskitetyn, fossiilisiin polttoaineisiin perustuvaan energiajärjestelmän rakentaminen.

Teollisuudessa sivutuotteena syntyvä vety kannattaa hyödyntää power-to-methanol-prosessissa ja varsinkin teknologian käyttöönoton alkuvaiheessa se on suotuisaa, sillä se nostaa prosessin taloudellista kannattavuutta. Vaikka uusiutuvan energian varastointi ei tällaisessa tapauksessa toteudukaan, saadaan hiilidioksidia sidottua takaisin polttoaineeksi ja siten hillittyä ilmastonmuutosta.

Kaikkien uusien teknologioiden tavoin myös power-to-methanol vaatii yleistyneeseen teknisiin, taloudellisiin ja poliittisiin toimenpiteitä. Kuten tässä diplomityössä on tullut ilmi,

power-to-methanol-prosessiin liittyvät teknologiat ovat sinällään jo olemassa ja teknisesti kilpailukykyisiä, mutta vaativat yhä kehitystä tehokkuuden ja taloudellisen kannattavuuden kasvattamiseksi. Teknologioiden tutkimusta ja kehitystä tulisikin rohkeasti rahoittaa niin julkisin kuin yksityisin varoin, riskeistä huolimatta. Vaikka riskit ovat olemassa, liikenteen hiilidioksidipäästöt pitää saada tavalla tai toisella pienemmiksi, ja synteettisten polttoaineiden avulla liikenteestä saataisiin ainakin teoriassa hiilineutraali. Lisäksi kymmeniä miljoona tonneja metanolia käyttävästä kemianteollisuudesta saataisiin hiilineutraali.

Pelkkä teknologian kehitys ei välttämättä riitä sen taloudellisen kilpailukykyyn riittävään nostamiseen. Kuvasta 29 nähdään Frontier Economicsin tulevaisuuden hinta-arviot maakaasulle, bensiinille ja kolmessa uusiutuvan energian tuotannon kannalta suotuisassa sijainnissa valmistetulle power-to-x-teknologialla valmistetulle synteettiselle metaanille [127]. Kuvasta nähdään, että teknologian kehityksestä huolimatta perinteiset fossiiliset polttoaineet ovat silti pääosin halvempia vielä vuonna 2050 kuin uusi synteettinen polttoaine. Toteutuessaan tämänkaltainen skenaario ei ole riittävä, sillä kuluttajat ja teollisuus eivät ohjaudu käyttämään uusia, synteettisiä polttoaineita.



Kuva 29 Frontier Economicsin arviot polttoaineiden tulevaisuuden hintatasosta. [muokattu, 127]

Siksi power-to-x-teknologioiden tuottamia synteettisiä polttoaineita pitää taloudellisesti tukea niin, että niiden tuottaminen on vähintään yhtä kannattavaa kuin fossiilisten polttoaineiden tai fossiilisia polttoaineita pitää verottaa esimerkiksi hiiliverolla niin, että niistä tulee kalliimpia kuin synteettisistä polttoaineista. Yksinkertainen keino olisi siirtää nykyisin fossiilisille polttoaineille annettavia tukia synteettisten polttoaineiden valmistukseen.

Lakien avulla voisi määrittää esimerkiksi metanolin sekoitussuhteen tavalliseen bensiiniin sekä asettaa pakollinen power-to-methanol-prosessilla tuotetun metanolin osuus kemian-teollisuudessa käytettävästä metanolista. Poliittisilla päätöksillä voidaan varmistaa hiilineutraalin metanolin kulutuksen pitkäaikainen luotettavuus, jolloin investoijien pitkän ajan riskit ovat pienemmät. Lisäksi hiilidioksidista valmistetuille synteettisille polttoaineille pitää luoda lainsäädännöllinen luokitus niin kansallisella kuin kansainvälisellä tasolla. Kansainvälisellä tasolla eli esimerkiksi Euroopan Unionissa luokittelu mahdollistaisi hiilidioksidista valmistetun metanolin mukaan lukemisen päästötavoitteisiin sekä tukien ohjaamisen niille.

6 Johtopäätökset

Ilmastonmuutoksen uhat ovat jatkuvasti esillä ja niiden realisoitumisesta on jo selkeitä merkkejä. Ongelmaa ei ratkaista yhdellä mullistavalla keksinnöllä, vaan ratkaisu koostuu monella eri sektorilla tehtävästä useasta eri toimenpiteestä. Teknologian näkökulmasta uusien teknologioiden kehittäminen on keskeisessä asemassa. Ei voida kuitenkaan varmuudella sanoa, mitkä uusista ja kehitteillä olevista teknologioista pitäisi nostaa muita korkeammalle ja siten minkä teknologian kehittämiseen pitäisi panostaa muita enemmän.

Globaalissa mittakaavassa energiantuotantosektori on suurin hiilidioksidin tuottaja ja siksi energiantuotannossa pitää siirtyä vähäpäästöisempiin tuotantokeinoihin. Fossiilisten polttoaineiden käytön vähentäminen on keskeisessä asemassa. Paras vaihtoehto olisi tietenkin energiakulutuksen vähentäminen ja energiatehokkuuden parantaminen, mutta koska nämä keinot ovat rajalliset, pitäisi niiden lisäksi siirtyä energiantuotannossa uusiutuvaan energiaan. Vaikka uusiutuvankaan energian tuottaminen ei ole päästötöntä, on se fossiilista energiaa parempi vaihtoehto.

Uusiutuvan energian lisääminen sähköntuotannossa on edennyt lupaavasti ja siihen liittyviä teknologioita on jo kehitetty kypsiksi. Lisäksi uusiutuvan sähköntuotanto on jo taloudellisesti kilpailukykyinen perinteisen, fossiilisiin polttoaineisiin perustuvan sähköntuotannon kanssa. Uusiutuvan energian hyödyntäminen liikenteessä on kuitenkin vielä kysymysmerkki. Aikaisemmin liikennepolttoaineeksi ehdotettiin vetyä, mutta sen käytön käytännöllisyyteen liittyviä ongelmia ei saatu ratkaistua. Nykyään esillä on ollut sähkö- ja biokaasuauto. Kuitenkin sähköautoissa käytettyjen akkujen materiaalit ovat maailmassa rajalliset ja niiden louhiminen on ilmaston kannalta haitallista, ja biokaasuautojen tapauksessa bioenergian hiilineutraalisuus on kyseenalaistettu. Lisäksi kumpaakaan vaihtoehtoon ei ole valmista infrastruktuuria, vaan se on vasta rakenteilla.

Sen sijaan tässä työssä esitelty power-to-methanol-teknologia saattaa olla ratkaisu liikenteen päästöjen vähentämiseksi ja uusiutuvan energian yhdistämiseksi liikennesektoriin. Uusiutuvaa energiaa voidaan hyödyntää erityisesti vähäisen kulutuksen aikaan veden elektrolyysissä, josta muodostuvaa vetyä tarvitaan power-to-methanol-prosessissa. Uusiutuvan energian hyödyntämisen lisäksi power-to-methanol-prosessissa saadaan kierrätettyä jo tuotettua hiilidioksidia takaisin käyttöön, jolloin tuotettu metanoli on hiilineutraalia. Näin myös vältetään kyseenalainen hiilidioksidin varastointi maan alle tai mereen.

Metanolissa on myös se hyvä puoli, että nykyenergiainfrastruktuuriin ei juuri tarvitse tehdä muutoksia sen käyttöönottamiseksi polttoaineena. Nestemäisiä polttoaineita, kuten bensiiniä, on käytetty liikenteessä jo pitkään, joten metanolia voidaan kuljettaa ja jakaa samaa välineistöä hyväksikäyttäen. Lisäksi metanolia voidaan sekoittaa bensiiniin nykyisen etanolin tapaan tai käyttää sellaisenaan polttomoottoreissa. Siten uusi, hiilineutraali metanoli voidaan ottaa hyvin nopeasti käyttöön, mikä on harvinaista muihin vähäpäästöisiin keinoihin verrattuna.

Vaikka liikenteen vähäpäästöisemmistä polttoaineista käytävä keskustelu keskittyy usein tieliikenteeseen, pitää myös lento- ja laivaliikenteeseen saada elinkaaripäästöiltään vähäisempiä polttoaineita. Haasteena kyseisten liikennemuotojen päästöjen vähentämisessä on ollut se, että ne tarvitsevat energiantensiivisiä polttoaineita. Siten lento- ja laivaliikenteen

käyttämien fossiilisten polttoaineiden korvaaminen esimerkiksi sähköllä on mahdotonta. Sen sijaan power-to-methanol-teknologia mahdollistaisi hiilineutraalin polttoaineen myös näihin liikennemuotoihin, ja metanolia polttoaineena käyttäviä laivoja onkin jo viime vuosina rakennettu.

Vaikka metanolilla on potentiaalia liikenteen muuttamisessa hiilineutraaliksi, on nykyisin sen suurin kuluttaja kemianteollisuus. Metanoli on yksi tärkeimmistä kemianteollisuuden raaka-aineista ja sen kulutus kasvaa vuosi vuodelta suuremmaksi, ollen nykyisin yli 80 miljoonaa tonnia. Teollisuus onkin myös suuri hiilidioksidin tuottaja ja siten myös kemianteollisuus saataisiin power-to-methanol-teknologialla vähäpäästöisemmäksi. Todennäköisesti aluksi tuotettu metanoli menisikin kemianteollisuuden käyttöön.

Nykyisin metanoli valmistetaan maakaasusta. Vaikka nykyinen valmistusprosessi kuluttaa energiaa huomattavasti vähemmän kuin power-to-methanol-prosessi, yhä enemmän huomiota saavat ilmastovaikutukset laskevat sen käytön järkevyyttä. Vaikka täydellisen palamisen reaktiotuotteen eli hiilidioksidin käyttö raaka-aineena kuulostaa järjenvastaiselta, on metanolin tuottaminen hiilidioksidista ja vedystä jo todistettu teknisesti kilpailukykyiseksi ja prosessia käyttäviä laitoksia on jo olemassa. Seuraava askel olisi kasvattaa laitostokkoa, jolloin prosessin kannattavuus ja tuotantomäärät kasvaisivat.

Tulevissa tutkimuksissa power-to-methanol-prosessia tulisi ajatella kokonaisuutena sekä luoda realistisia skenaarioita prosessin käyttöönottamiseksi. Tähän mennessä prosessin osavaiheiden teknologioita on kehitetty erillisinä ja teknologiat ovat jo vähintään demonstraatiovaiheessa, joten suurin hyöty prosessille olisi optimoida sitä kokonaisuutena. Siten energiankulutus ja materiaalivirrat saadaan minimoitua, ja prosessin kannattavuutta kasvatettua.

Teknologinen kehitys ei kuitenkaan yksinään riitä, eikä ilmaston kannalta tarpeeksi nopeaan markkinavetoiseen kasvamiseen voi luottaa. Teknologisen kehityksen ja markkinoiden lisäksi power-to-methanol-teknologiaa pitää tukea poliittisilla päätöksillä sekä investoinneilla niin tutkimukseen ja kehitykseen kuin laitosten rakentamiseen.

Lähteet

- 1 Ulkoministeriö. Ilmastomuutos on kehityskysymys. Viitattu: 20.9.2018. Saatavissa: <https://maailma2030.fi/ilmastomuutos/>.
- 2 WWF. 2018. Wildlife in a Warming World. Saatavissa: https://www.wwf.org.uk/sites/default/files/2018-03/WWF_Wildlife_in_a_Warming_World.pdf
- 3 IPCC Core Writing Team, Pachauri, R.K. & Meyer, L. A. (toim.). 2014. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneve, Sveitsi: IPCC. 151 s. Saatavissa: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/SYR_AR5_FINAL_full.pdf
- 4 Collins, M., Knutti, R., Arblaster, J., Dufresne, J.-L., Fichet, T., Friedlingstein, P., Gao, X., Gutowski, W.J., Johns, T., Krinner, G., Shongwe, M., Tebaldi, C., Weaver, A.J. & Wehner, M. 2013. Long-term Climate Change: Projections, Commitments and Irreversibility. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Cambridge, Yhdistyneet Kuningaskunnat ja New York, USA: Cambridge University Press.
- 5 Bruckner, T., Bashmakov I. A., Mulugetta, Y., Chum, H., de la Vega Navarro, A., Edmonds, J., Faaij, A., Fungetammasan, B., Garg, A., Hertwich, E., Honnery, D., Infield, D., Kainuma, M., Khennas, S., Kim, S., Nimir, H. B., Riahi, K., Strachan, N., Wiser, R. & Zhang, X. 2014. Energy Systems. Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press. 88 s. Saatavissa: https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg3/ipcc_wg3_ar5_chapter7.pdf
- 6 Zou, C., Zhao, Q., Zhang, G., & Xiong, B. 2016. Energy revolution: From a fossil energy era to a new energy era. Natural Gas Industry B. Vol 3:1. S 1-11. DOI: 10.1016/j.ngib.2016.02.001. ISSN 2352-8540.
- 7 Sayari, A., Liu, Q. & Mishra, P. 2016. Enhanced Adsorption Efficiency through Materials Design for Direct Air Capture over Supported Polyethylenimine. ChemSusChem. Vol. 9. DOI: 10.1002/cssc.201600834.
- 8 Solomon, S., Plattner, G-K., Knutti, R. & Friedlingstein, P. 2009. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. PNAS. Vol. 106. S. 1704-1709. DOI: 10.1073/pnas.0812721106.
- 9 Argyrou M. C., Christodoulides, P., Kalogirou S.A. 2018. Energy storage for electricity generation and related processes: Technologies appraisal and grid scale applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 94. S. 804-821. DOI: 10.1016/j.rser.2018.06.044. ISSN 1364-0321.

- 10 Evans, A., Strezov, V. & Evans, T. J. 2012. Assessment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 16:6. S. 4141-4147. DOI: 10.1016/j.rser.2012.03.048. ISSN 1364-0321.
- 11 Ecofys (2014). *Energy Storage Opportunities and Challenges: A West Coast Perspective White Paper*. 61 s. Saatavissa: <https://www.ecofys.com/files/files/ecofys-2014-energy-storage-white-paper.pdf>
- 12 Amirante, R., Cassone, E., Distaso, E. & Tamburrano, P. 2017. Overview on recent developments in energy storage: Mechanical, electrochemical and hydrogen technologies. *Energy Conversion and Management*. Volume 132. S. 372-387. Saatavissa: DOI: 10.1016/j.enconman.2016.11.046. ISSN 0196-8904.
- 13 Alanen, R., Koljonen, T., Hukari, S. & Saari, P. 2003. *Energian varastoinnin nykytila*. VTT Tiedotteita 2199. Saatavissa: <https://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2003/T2199.pdf>.
- 14 Ibrahim, H., Ilinca, A. & Perron, J. 2008. Energy storage systems—Characteristics and comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 12:5. S. 1221-1250. DOI: 10.1016/j.rser.2007.01.023. ISSN 1364-0321.
- 15 Nordling, A., Englund, R., Hembjer, A. & Mannberg, A. 2016. *Energy Storage: Electricity Storage Technologies*. IVA's Electricity Crossroads project. 24 s. <https://www.iva.se/globalassets/rapporter/vagval-el/201604-iva-vagvalel-ellagring-rapport-english-e-ny.pdf>. ISSN: 1102-8254.
- 16 Pesonen, O. & Alakunnas, T. 2017. *Energy Storage: A Missing Piece of the Puzzle for the Self-Sufficient Living*. Lapin ammattikorkeakoulu. ISBN:978-952-316-186-3.
- 17 Kamath, H. *Energy Storage Trends and Challenges*. 20th Energy and Climate Research Seminar. 10.5.2017. Saatavissa: <https://eea.epri.com/pdf/epri-energy-and-climate-change-research-seminar/2017/07d%20Energy%20Storage%20Trends%20and%20Challenges%20Haresh%20Kamath.pdf>
- 18 Nordling, A., Englund, R., Hembjer, A. & Mannberg, A. 2016. *Energy Storage - Electricity storage technologies*. IVA's Electricity Crossroads project. 23 s. ISBN: 978-91-7082-919-2.
- 19 Guney, M. S. & Tepe, Y. 2017. Classification and assessment of energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 75. S. 1187-1197. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.102. ISSN 1364-0321.
- 20 World Energy Council & Frontier Economics. 2018. *International Aspects of a Power-to-X Roadmap: A report prepared for the World Energy Council Germany*.

Saatavissa: <https://www.frontier-economics.com/media/2642/frontier-int-ptx-roadmap-stc-12-10-18-final-report.pdf>.

- 21 Rohit, A. K., Devi, K. P. & Rangnekar, S. 2017. An overview of energy storage and its importance in Indian renewable energy sector: Part I – Technologies and Comparison. *Journal of Energy Storage*. Vol. 13. S. 10-23. DOI: 10.1016/j.est.2017.06.005. ISSN 2352-152X.
- 22 Holopainen, L. 2018. Energiavarastojen verkkoon liittämisen periaatteet. *Insinööritö*. Metropolian Ammattikorkeakoulu. 17 s.
- 23 Sabihuddin, S. Kiprakis, A. E. & Mueller, M. 2015. A Numerical and Graphical Review of Energy Storage Technologies. *Energies*. Vol 8. S. 172-216. DOI: 10.3390/en8010172.
- 24 Kyriakopoulos, L. G. & Arabatzis, G. 2016. Electrical energy storage systems in electricity generation: Energy policies, innovative technologies, and regulatory regimes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 56. S. 1044-1067. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.046. ISSN 1364-0321.
- 25 Luo, X., Wang, J., Dooner, M. & Clarke, J. 2015. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Applied Energy*. Vol. 137. S. 511-536. DOI:10.1016/j.apenergy.2014.09.081. ISSN 0306-2619.
- 26 European Commission. 2017. Common Staff Working Document: Energy storage – the role of electricity. Saatavissa: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/swd2017_61_document_travel_service_part1_v6.pdf
- 27 International Energy Agency. 2014. Technology Roadmap: Energy storage. Saatavissa: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapEnergystorage.pdf>.
- 28 Cho, J., Jeong S. & Kim, Y. 2015. Commercial and research battery technologies for electrical energy storage applications. *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 48. S. 84-101. Saatavissa: DOI: 10.1016/j.pecs.2015.01.002. ISSN 0360-1285.
- 29 Zhang, X., Bauer, C., Mutel, C. L. & Volkart, K. 2017. Life Cycle Assessment of Power-to-Gas: Approaches, system variations and their environmental implications. *Applied Energy*. Vol. 190. S. 326-338. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.12.098. ISSN 0306-2619.
- 30 Galindo-Cifre, P. & Badr, O. 2007. Renewable hydrogen utilisation for the production of methanol. *Energy Conversion and Management*. Vol 48:2. S. 519-527. DOI: 10.1016/j.enconman.2006.06.011. ISSN 0196-8904.

- 31 Varone, A & Ferrari, M. 2015. Power to liquid and power to gas: An option for the German Energiewende. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol 45. S. 207–218. DOI: 10.1016/j.rser.2015.01.049.
- 32 Leonzio, G. 2018. State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. *Journal of CO2 Utilization*. Vol. 27. S. 326-354. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.08.005. ISSN 2212-9820.
- 33 Blanco, H. & Faaij, A. 2018. A review at the role of storage in energy systems with a focus on Power to Gas and long-term storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol 81:1. S. 1049-1086. DOI: 10.1016/j.rser.2017.07.062. ISSN 1364-0321.
- 34 Parra, D., Zhang, X. Bauer, C. & Martin K. Patel. 2017. An integrated techno-economic and life cycle environmental assessment of power-to-gas systems. *Applied Energy*. Volume 193. S. 440-454. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.02.063. ISSN 0306-2619.
- 35 Marlin D. S., Sarron, E. & Sigurbjörnsson, Ó. 2018. Process Advantages of Direct CO2 to Methanol Synthesis. *Frontiers in Chemistry*. Vol. 6. S. 446. DOI: 10.3389/fchem.2018.00446. ISSN 2296-2646.
- 36 Vázquez, F. V., Koponen, J., Ruuskanen, V., Bajamundi, C., Kosonen, A., Simell, P., Ahola, J., Frilund, C., Elfving, J., Reinikainen, M., Heikkinen, N., Kauppinen, J., Piermartini, P. 2018. Power-to-X technology using renewable electricity and carbon dioxide from ambient air: SOLETAIR proof-of-concept and improved process concept. *Journal of CO2 Utilization*. Vol. 28. S. 235-246. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.09.026. ISSN 2212-9820.
- 37 Tremel, A. & Kacprzyk, J. (toim.) 2018. *Electricity-based Fuels*. Cham, Sveitsi: Springer Nature. 95 s. ISBN 978-3-319-72459-1.
- 38 The Engineering Toolbox. Fuels - Higher and Lower Calorific Values. Viitattu: 15.1.2019. Saatavissa: https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html.
- 39 Bertau, M., Offermanns, H., Plass, L., Schmidt, F. & Wernicke, H-J. 2014. *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*. Berliini, Saksa: Springer. 677 s. ISBN 978-3-642-39708-0.
- 40 Olah, G. A., Goepfert, A. & Prakash, G. K. S. 2009. 2. painos. Weinham, Saksa: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 326 s. ISBN: 978-3-527-32422-4.
- 41 Atsonios, K., Panopoulos, K. D. & Kakaras, E. 2016. Investigation of technical and economic aspects for methanol production through CO2 hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 41:4. S. 2202-2214. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.074. ISSN 0360-3199.

- 42 Räuchle, K., Plass, L., Wernicke, H-J. & Bertau, M. 2016. Methanol for Renewable Energy Storage and Utilization. *Energy Technology*. Vol 4:1. S. 193-200. DOI: 10.1002/ente.201500322.
- 43 Buttler, A. & Spliethoff, H. 2018. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 82:3. S: 2440-2454. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.003. ISSN 1364-0321.
- 44 Kotowicz, J., Węcel, D. Jurczyk, M. 2018. Analysis of component operation in power-to-gas-to-power installations. *Applied Energy*. Vol. 216. S. 45-59. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.02.050. ISSN 0306-2619.
- 45 Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. & Stolten, D. 2013. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 38:12. S. 4901-4934. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151. ISSN 0360-3199.
- 46 Schmidt, O., Gambhir, A., Staffell, I., Hawkes, A., Nelson, J. & Few, S. 2017. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 42:52. S. 30470-30492. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.045. ISSN 0360-3199.
- 47 Goeppert, A., Czaun, M., Jones, J-P., Surya Prakash, G. K. & Olah, G. A. 2014. Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Derived Products - Closing the Loop. *Chemical Society reviews*. Vol. 43. S. 7995-8048. DOI: 10.1039/c4cs00122b.
- 48 Ayers, K., Anderson, E. B., Capuano, C., Carter, B., Dalton, L., Hanlon, G., Manco, J. & Niedzwiecki, M. 2010. Research Advances Towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis. *ECS Transactions*. Vol. 33:1. S. 3-15. DOI: 10.1149/1.3484496.
- 49 Nielsen, S. & Skov, I. R. 2018. Investment screening model for spatial deployment of power-to-gas plants on a national scale – A Danish case. *International Journal of Hydrogen Energy*. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.129. ISSN 0360-3199.
- 50 Sapountzi, F. M., Gracia, J. M., Weststrate, C.J., Fredriksson, H. O. A. & Niemantsverdriet, J. W. 2017. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 58. S. 1-35. DOI: 10.1016/j.pecs.2016.09.001. ISSN 0360-1285.
- 51 Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R. & Kolb, T. 2016. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*. Vol. 85. S. 1371-1390. DOI: 10.1016/j.renene.2015.07.066. ISSN 0960-1481.

- 52 Ebbesen, S., Jensen, S., Hauch, A., Mogensen, M. 2014. High Temperature Electrolysis in Alkaline Cells, Solid Proton Conducting Cells, and Solid Oxide Cells. *Chemical reviews*. Vol. 114:21. S. 10697–10734. DOI: 10.1021/cr5000865.
- 53 Al-Mamoori, A., Krishnamurthy, A., Rownaghi, A. A. & Rezaei, F. 2017. Carbon Capture and Utilization Update. *Energy Technology*. Vol. 5:6. S. 834-849. DOI: 10.1002/ente.201600747.
- 54 Pérez-Fortes, M., Schöneberger, J. C., Boulamanti, A. & Tzimas, E. 2016. Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment. *Applied Energy*. Vol. 161. S. 718-732. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.07.067. ISSN 0306-2619.
- 55 Tursunov, O., Kustov, L. & Kustov, A. 2017. A Brief Review of Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol Over Copper and Iron Based Catalysts. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies nouvelles*. Vol. 72:5. DOI: 10.2516/ogst/2017027.
- 56 Jadhav, S. G., Vaidya, P. D., Bhanage, B. M. & Joshi, J. B. 2014. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. *Chemical Engineering Research and Design*. Vol. 92:11. S. 2557-2567. DOI: 10.1016/j.cherd.2014.03.005. ISSN 0263-8762.
- 57 The Engineering Toolbox. Gross and Net Heating Values for some common Gases. Viitattu: 15.1.2019. Saatavissa: https://www.engineeringtoolbox.com/gross-net-heating-values-d_420.html.
- 58 Dalena, F., Senatore, A., Marino, A., Gordano, A., Basile, M. & Basile, A. 2018. *Methanol Production and Applications: An Overview*. Lontoo, Englanti: Elsevier Publishing. 674 s. ISBN 978-0-444-63903-5.
- 59 Pieri, T., Nikitas, A., Castillo-Castillo, A. & Angelis-Dimakis, A. 2018. Holistic Assessment of Carbon Capture and Utilization Value Chains. *Environments*. Vol. 5:10. DOI: 10.3390/environments5100108.
- 60 Styring, P. & Jensen, D. 2011. *Carbon Capture and Utilisation in the green economy*. The Centre for Low Carbon Futures 2011 and CO₂ Chem Publishing 2012. ISBN: 978-0-9572588-1-5.
- 61 Jin, H., Gao, L., Li, S., van Sembeek, E., Porter, R., Mikunda, T., Dijkstra, J.W., de Coninck, H. & Jansen, D. 2012. Supporting Early Carbon Capture Utilization and Storage Development in Non-Power Industrial Sectors, Shaanxi Province, China.
- 62 Wilberforce, T., Baroutaji, A., Soudan, B., Al-Alami, A. H., Olabi, A. G. 2019. Outlook of carbon capture technology and challenges. *Science of The Total Environment*. Vol. 657. S. 56-72. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.424. ISSN 0048-9697.

- 63 Science Advice for Policy by European Academics (SAPEA). 2018. Novel carbon capture and utilisation technologies. Berliini, Saksa: SAPEA. 94 s. ISBN 978-3-9819415-5-5.
- 64 House, K. Z., Harvey, C. F., Aziz, M. J. & Schraf, D. P. 2009. The energy penalty of post-combustion CO₂ capture & storage and its implications for retrofitting the U.S. installed base. *Energy & Environmental Science*. Vol. 2. S. 193-205. DOI: 10.1039/B811608C.
- 65 Jones, C. W. 2011. CO₂ Capture from Dilute Gases as a Component of Modern Global Carbon Management. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*. Vol 2:1. S. 31-52. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-061010-114252.
- 66 Stec, M., Tatarczuk, A., Wieclaw-Solny, L., Krótki, A., Spietz, T., Wilk, A. & Spiewak, D. 2016. Demonstration of a post-combustion carbon capture pilot plant using amine-based solvents at the Łaziska Power Plant in Poland. *Clean Technol. Environ. Policy*. Vol. 18. S. 151-160. DOI: 10.1007/s10098-015-1001-2.
- 67 Wilk, A., Wieclaw-Solny, L., Tatarczuk, A., Krótki, A., Spietz, T. & Chwoła, T. 2017. Solvent selection for CO₂ capture from gases with high carbon dioxide concentration. *Korean Journal of Chemical Engineering*. Vol. 34:8. S. 2275-2283. DOI: 10.1007/s11814-017-0118-x.
- 68 Gielen, D. J. & van Dril, A. W. N. 1997. *The Basic Metal Industry and Its Energy Use: Prospects for the Dutch energy intensive industry*.
- 69 Bosoaga, A., Masek, O. & Oakey, J. E. 2009. CO₂ Capture Technologies for Cement Industry. *Energy Procedia*. Vol. 1:1. S. 133-140. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.020. ISSN 1876-6102.
- 70 Testo. 2008. *Flue Gas Analysis in Industry*. Saatavilla: <https://www.testo350.com/downloads/Testo-Flue%20Gas%20in%20Industry%203-27-2008.pdf>
- 71 Last, G. V. & Schmick, M. T. 2011. Identification and Selection of Major Carbon Dioxide Stream Compositions. DOI: 10.2172/1019211.
- 72 Tran, H. 2007. *Lime kiln chemistry and effects on kiln operations*. TAPPI Kraft Recovery Course. Red Hook.
- 73 Eriksson, M., Hökfors, B. & Backman, R. 2014. Oxyfuel combustion in rotary kiln lime production. *Energy Science & Engineering*. Vol 2:4. S. 204-215. DOI: 10.1002/ese3.40.
- 74 Thiruvenkatachari, R., Su, S., An, H. & Yu, X. X. 2009. Post combustion CO₂ capture by carbon fibre monolithic adsorbents. *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 35. S. 438-455. DOI: 10.1016/j.peccs.2009.05.003

- 75 Kanniche, M., Gros-Bonnivard, R., Jaud, P., Valle-Marcos, J., Amann, J-M. & Bouallou, C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. 2010. *Applied Thermal Engineering*. Vol. 30:1. S. 53-62. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2009.05.005. ISSN 1359-4311.
- 76 Xu, G., Liang, F., Yang, Y., Hu, Y., Zhang, K. & Liu, W. 2014. An Improved CO₂ Separation and Purification System Based on Cryogenic Separation and Distillation Theory. *Energies*. Vol. 7. S. 3484-3502. DOI: 10.3390/en7053484.
- 77 Gil Chaves, I.D., López, J.R.G., García Zapata, J.L., Leguizamón Robayo, A., Rodríguez Niño, G. 2016. *Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering*. Sveitsi: Springer International Publishing. 513 s. ISBN: 978-3-319-14811-3.
- 78 Chiang, Y-C. Juang, R-S. 2017. Surface modifications of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Vol. 71. S. 214-234. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.12.014. ISSN 1876-1070.
- 79 Teir, S., Pikkarainen, T., Kujanpää, L., Tsupari, E., Kärki, J., Arasto, A. & Aatos, S. 2011. *Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS)*. Espoo, Suomi: VTT. 103 s. ISBN: 978-951-38-7503-9.
- 80 Rafiee, A. Panahi, M. Khalilpour, K. R. 2017. CO₂ utilization through integration of post-combustion carbon capture process with Fischer-Tropsch gas-to-liquid (GTL) processes. *Journal of CO₂ Utilization*. Vol. 18. S. 98-106. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.01.016. ISSN 2212-9820.
- 81 Sanz-Pérez, E. S., Murdock, C. R., Didas, S. A. & Jones, C. W. 2016. Direct Capture of CO₂ from Ambient Air. *Chemical Reviews*. Vol. 116. S. 11840-11876. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00173.
- 82 Vasudevan, S., Farooq, S., Karimi, I. A., Saeys, M., Quah, M. C. G., Agrawal, R. 2016. Energy penalty estimates for CO₂ capture: Comparison between fuel types and capture-combustion modes. *Energy*. Vol. 103. S. 709-714. DOI: 10.1016/j.energy.2016.02.154. ISSN 0360-5442.
- 83 Jansen, D., Gazzani, M., Manzolini, G., van Dijk, E. & Carbo, M. 2015. Pre-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Vol 40. S. 167-187. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.05.028. ISSN 1750-5836.
- 84 Buhre, B.J.P., Elliott, L.K., Sheng, C.D., Gupta, R.P. & Wall, T.F. 2005. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 31:4. S. 283-307. DOI: 10.1016/j.pecs.2005.07.001. ISSN 0360-1285.
- 85 Toporov, D. D. 2014. *Combustion of Pulverised Coal in a Mixture of Oxygen and Recycled Flue Gas*. Elsevier. 272 s. ISBN: 978-0-08-099998-2.

- 86 Goeppert, A., Czaun, M., Surya Prakash, G. K., Olah, G. A. 2012. Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO₂ capture from the atmosphere. *Energy & Environmental Science*. Vol. 5. S. 7833-7853. DOI: 10.1039/C2EE21586A.
- 87 Pearson, R.J., Eisaman, M., Turner, J., Edwards, P. P., Jiang, Z., Kuznetsov, V., Littau, K., Di Marco, L. & Gordon Taylor, S.R. 2012. Energy Storage via Carbon-Neutral Fuels Made From CO₂, Water, and Renewable Energy. *Proceedings of the IEEE*. Vol. 100. S. 440-460. DOI: 10.1109/JPROC.2011.2168369.
- 88 Climeworks. Our Technology. Viitattu: 5.12.2018. Saatavissa: <http://www.climeworks.com/our-technology/>
- 89 de Jonge, M. M. J., Daemen, J., Loriaux, J. M., Steinmann, Z. J. N., Huijbregts, M. A. J. 2019. Life cycle carbon efficiency of Direct Air Capture systems with strong hydroxide sorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Vol. 80. S. 25-31. DOI: 10.1016/j.ijggc.2018.11.011. ISSN 1750-5836.
- 90 House, K.Z., Baclig, A.C., Ranjan, M., van Nierop, E.A., Wilcox, J. & Herzog, H.J. 2011. Economic and energetic analysis of capturing CO₂ from ambient air. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol. 108. S. 20428-20433. DOI: 10.1073/pnas.1012253108.
- 91 Lackner, K.S. 2009. Capture of carbon dioxide from ambient air. *The European Physical Journal Special Topics*. Vol. 176. S. 93–106. DOI: 10.1140/epjst/e2009-01150-3.
- 92 Keith, D.W., Ha-Duong, M. & Stolaroff, J.K. 2006. Climate strategy with CO₂ capture from the air. *Climatic Change*. Vol. 74. S. 17-45. DOI: 10.1007/s10584-005-9026-x.
- 93 Keith, D. W., Holmes, G., St. Angelo, D., Heidel, K. 2018. A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere. *Joule*. Vol. 2:8. S. 1573-1594. DOI: 10.1016/j.joule.2018.05.006. ISSN 2542-4351.
- 94 bipartisanpolicy.org. Case Studies: Real-world Companies that are Pioneering Direct Air Capture Technology and Market Applications of Carbon Dioxide. Viitattu: 11.12.2018. Saatavissa: <https://bipartisanpolicy.org/wp-content/uploads/2018/11/Case-Studies-Real-world-Companies-that-are-Pioneering-Direct-Air-Capture-Technology-and-Market-Applications-of-Carbon-Dioxide.pdf>
- 95 Carbon Engineering. Direct Air Capture. Viitattu 8.12.2018. Saatavissa: <https://carbonengineering.com/about-dac/>.
- 96 Global Thermostat. A Unique Capture Process. Viitattu 8.12.2018. Saatavissa: <https://globalthermostat.com/a-unique-capture-process/>.

- 97 Biedermann, P., Grube, T. & Höhle, B. 2019. Methanol as an Energy Carrier. Jülich, Saksa: Forschungszentrum Jülich GmbH. 216 s. ISBN 3-89336-446-3.
- 98 Szima, S., Cormos, C. C. 2018. Improving methanol synthesis from carbon-free H₂ and captured CO₂: A techno-economic and environmental evaluation. *Journal of CO₂ Utilization*. Vol. 24. S. 555-563. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.02.007. ISSN 2212-9820.
- 99 Methanex. Methanex Investor Presentation. 16.5.2018. Saatavissa: https://www.methanex.com/sites/default/files/investor/MEOH_Presentation_2018-05-16.pdf
- 100 Andika, R., Nandiyanto, A. B. D., Putra, Z. A., Bilad, M. R., Kim, Y., Yun, C. M. & Lee, M. 2018. Co-electrolysis for power-to-methanol applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol 95. S. 227-241. DOI: 10.1016/j.rser.2018.07.030. ISSN 1364-0321.
- 101 Seddon, D. 2006. Gas usage & value: the technology and economics of natural gas use in the process industries. Pennwell Corp. 373 s. ISBN: 978-1593700737
- 102 Aasberg-Petersen, K., Nielsen Stub, C., Dybkjær, I. & Perregaard, J. 2008. Large scale methanol production from natural gas. Haldor Topsoe. Saatavissa: https://www.researchgate.net/profile/Rick_Manner/post/CO2_Hydrogenation_to_produce_methanol_model_simulation/attachment/59d650a279197b80779a963d/AS%3A503928378884096%401497157296471/download/Topsoe_large_scale_methanol_prod_paper.pdf
- 103 Orr, J., Gronemann, V., Pontzen, F., Fiedler, E., Grossmann, G., Burkhard Kersebohm, D., Weiss, G. & Witte, C. 2000. Methanol. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN: 9783527303854.
- 104 Al-Kalbani, H., Xuan, J., García, S., Wang, H. 2016. Comparative energetic assessment of methanol production from CO₂: Chemical versus electrochemical process. *Applied Energy*. Vol. 165. S. 1-13. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.12.027. ISSN 0306-2619.
- 105 Anicic, B., Trop, P. & Goricanec, D. 2014. Comparison between two methods of methanol production from carbon dioxide. *Energy*. Vol. 77. S. 279-289. DOI: 10.1016/j.energy.2014.09.069. ISSN 0360-5442.
- 106 Pontzen, F., Liebner, W., Gronemann, V., Rothaemel, M., Ahlers, B. 2011. CO₂-based methanol and DME – Efficient technologies for industrial scale production. *Catalysis Today*. Vol. 171:1. S. 242-250. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.04.049. ISSN 0920-5861.
- 107 Bergins, C., Tran, K.-C., Koytsoumpa, E. I., Kakaras, E., Buddenberg, T. & Sigurbjörnsson, Ó. 2015. Power to Methanol Solutions for Flexible and Sustainable Operations in Power and Process Industries. *PowerGen*. Saatavissa:

http://www.mefco2.eu/pdf/1._Power_to_Methanol_Solutions_for_Flexible_and_Sustainable_Operations_in_Power_and_Process_Industries.pdf

- 108 LURGI. 1989. Methanol – the LURGI's Low Pressure Methanol Process. LURGI Information 1414e.
- 109 Solbakken, Å. 1991. Synthesis Gas Production. Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 61. S. 447-455. DOI: 10.1016/S0167-2991(08)60111-1. ISSN 0167-2991.
- 110 Hansen, J.B., Aasberg-Petersen, K. & Höhle, B.. 1994. Fuel Processing for Mobile Fuel Cell Applications. IVA-R 408, Royal Swedish Academy of Engineering Sciences.
- 111 Höhle, B., Colman, G. & Magin, P. 1995. Methanol – ein neuer Energieträger für den Verkehr: Methanol-Markt und Methanol-Herstellung. IKARUS Instruments for Greenhouse Gas Reduction Strategies No. 4–11.
- 112 Uhde, A. 1994. Methanol from natural gas. Uhde technology.
- 113 Wang, M. 2001. Fuel-Cycle Greenhouse Gases of Fuel-Cell Fuels. SAE Congress, Detroit, USA.
- 114 Grube, T., Höhle, B., Menzer, R. & Stolten, D. 2001. Vergleich von Energieumwandlungsketten – Optionen und Herausforderungen von Brennstoffzellen-Fahrzeugen. AVL Int. Congress.
- 115 Pehnt, M. 2001. Ganzheitliche Bilanzierung von Brennstoffzellen in der Energie- und Verkehrstechnik. Diplomarbeit. University of Stuttgart. Stuttgart.
- 116 Pehnt, M. 2002. Energierevolution Brennstoffzelle? Perspektiven, Fakten, Anwendungen. Weinheim, Saks: Wiley-VCH. ISBN 3-527-30511-4.
- 117 Arthur D. Little Inc. 2000. Cost Analysis of Fuel CellSystem for Transportation.
- 118 Streb, S. & Göhna, H. 2000. Mega-Methanol – paving the way for new downstream industries. Millennium Seminar Catalysis & Technology. Lissabon, Portugal. 10-12.5.2000.
- 119 Fujita, S., Usui, M., Ohara, E. & Takezawa, N. 1992. Methanol synthesis from carbon dioxide at atmospheric pressure over Cu/ZnO catalyst. Role of methoxide species formed on ZnO support. Catalysis Letters. Vol. 13. S. 349-358. DOI: 10.1007/BF00765037.
- 120 Arakawa, H., Dubois, J.-L. & Sayama, K. 1992. Selective conversion of CO₂ to methanol by catalytic hydrogenation over promoted copper catalyst. Energy Conversion and Management. Vol. 33:5-8. S. 521-528. DOI: 10.1016/0196-8904(92)90051-W. ISSN 0196-8904.

- 121 Weimer, T., Schaber, K., Specht, M. & Bandi, A. 1996. Methanol from atmospheric carbon dioxide: A liquid zero emission fuel for the future. *Energy Conversion and Management*. Vol. 37:6–8. S. 1351-1356. DOI: 10.1016/0196-8904(95)00345-2. ISSN 0196-8904.
- 122 Specht, M., Staiss, F., Bandi, A. & Weimer T. 1998. Comparison of the renewable transportation fuels, liquid hydrogen and methanol, with gasoline—Energetic and economic aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 23:5. S. 387-396. DOI: 10.1016/S0360-3199(97)00077-3. ISSN 0360-3199.
- 123 Specht, M., Bandi, A., Elser, M. & Staiss, F. 1998. *Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide*. s. 363. Amsterdam, Hollanti: Elsevier. ISBN: 9780080526577.
- 124 Murray, C. N., Gretz, J., Specht, M. & Bandi, A. 1998. *Technologies for Activities Impemented Jointly*. s. 259.
- 125 Matzen, M., Alhajji, M. H. & Demirel, Y. 2015. Technoeconomics and Sustainability of Renewable Methanol and Ammonia Productions Using Wind Power-based Hydrogen. *Journal of Advanced Chemical Engineering*. Vol. 5. DOI: 10.4172/2090-4568.1000128.
- 126 Nieminen, J. 2018. Bipolaarinen membraani veden polymeerimembraanielektrolyysissä. Diplomityö. Aalto-yliopisto, Kemian tekniikan korkeakoulu. Espoo. 74 s.
- 127 Agora Verkehrswende, Agora Energiewende and Frontier Economics. 2018. The Future Cost of Electricity-Based Synthetic Fuels. Saatavissa: https://www.agora-energiewende.de/fileadmin2/Projekte/2017/SynKost_2050/Agora_SynKost_Study_EN_WEB.pdf